ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

36. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SECHSUNDDREISSIGSTER BAND

Mit 231 Textfiguren

(März — Mai 1926)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1926

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes Heft.

Abgeschlossen am 2. März 1926.

Seite

H. Stumpen, Über die Intensität von Röntgenspektrallinien in Abhängigkeit von der Erregungsspannung. Mit zwölf Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1926) 1

Chr. Roos, Über die Erhöhung der Leitfähigkeit fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1926) 18

H. G. Grimm und **A. Sommerfeld,** Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1925) 36

Carl Leiss, Über ein verbessertes Ultrarot-Spektrometer und über einen Universal-Spektrographen mit Glas- und Quarzoptik. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1926) 60

K. Schaposchnikow, Zur Mechanik der Lichtquanten. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1926) 73

Zweites Heft.

Abgeschlossen am 8. März 1926.

S. Valentiner und **M. Rössiger,** Die Energieausbeute der Fluoreszenzstrahlung von Fluoreszeinlösungen bei antistokesscher Erregung. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1926) 81

Albrecht Unsöld, Über die Termgrößen der Serienspektren. (Eingegangen am 13. Januar 1926) 92

Walter Heitler, Zur Thermodynamik und Statistik der Quantenprozesse. (Beitrag zur Intensitätsfrage der Spektrallinien.) Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Januar 1926) 101

Hartmut Kallmann und **Hermann Mark,** Über einige Eigenschaften der Comptonstrahlung. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie und für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.) Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1925) 120

Herbert Daecke, Mathematisch-statistische Untersuchung über die Subelektronen. II. (Eingegangen am 21. Januar 1926) 143

Werner Kolhörster, Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung. (Eingegangen am 27. Januar 1926) 147

Gerold v. Gleich, Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem. (Eingegangen am 30. Januar 1926) 150

W. Jaeger und **W. Meissner,** Über die Messung der Permeabilität und Hysteresis ferromagnetischer Stoffe bei Hochfrequenz und die Grundgleichungen für ferromagnetische Stoffe. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 1. Februar 1926) 161

J. Kudar, Berichtigung zu der Arbeit von J. Kudar: Zur Quantentheorie der Dublettspektren und ihrer anomalen Zeemaneffekte 168

Drittes Heft.

Abgeschlossen am 12. März 1926.

Seite

W. Gerlach und **A. Landé**, Ein Experiment über Kohärenzfähigkeit von Licht. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1926) 169

Max Born und **Norbert Wiener**, Eine neue Formulierung der Quantengesetze für periodische und nicht periodische Vorgänge. (Eingegangen am 5. Januar 1926) 174

H. Busch, Der Potentialverlauf in der Umgebung eines dünnen Drahtes. (Zugleich Bemerkung zu einer Arbeit von Herrn A. Güntherschulze.) Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1926) 188

A. Güntherschulze, Erwiderung auf vorstehend abgedruckte Arbeit von Herrn H. Busch: Der Potentialverlauf in der Umgebung eines dünnen Drahtes. (Eingegangen am 27. Januar 1926) 193

Viktor Trkal, Zur Dynamik des Heliumatoms. (Eingegangen am 30. Januar 1926) 194

J. Frenkel, Zur Theorie des Faradayeffektes. (Eingegangen am 9. Februar 1926) 215

Viertes Heft.

Abgeschlossen am 22. März 1926.

G. Hoffmann, Über den Comptoneffekt bei γ-Strahlen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1926) 251

A. Sommerfeld und **A. Unsöld**, Über das Spektrum des Wasserstoffs. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1926) 259

A. Landé, Erwiderung auf eine Kritik von G. Wentzel. (Eingegangen am 28. Januar 1926) 276

J. Plotnikow und **M. Karschulin**, Über die photochemischen Eigenschaften der Chromatsalze. (Erste Mitteilung: Über photochemische Absorption von Bichromat.) Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1926) 277

Adolf Smekal, Die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Veröffentlichung von A. Joffé und E. Zechnowitzer.) (Eingegangen am 29. Januar 1926) 288

Koloman Széll, Über die Rotationsentropie der zwei- und mehratomigen Gase. (Eingegangen am 1. Februar 1926) 292

P. Debye, Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magnetoelektrischen Richteffekt. (Eingegangen am 5. Februar 1926) 300

Walter E. Bernheimer, Astronomische Beobachtungsergebnisse und die ballistische Theorie der Lichtausbreitung. (Eingegangen am 6. Februar 1926) 302

W. Schottky, Der Abkühlungseffekt an Oxydkathoden. Notiz zu der Arbeit von G. Michel und H. J. Spanner. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 10. Februar 1926) 311

Reinhold Mannkopff, Über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1926) 315

Fünftes Heft.

Abgeschlossen am 27. März 1926.

Seite

Walther Meissner, Zur experimentellen Prüfung der Entartung einatomiger Gase. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. Februar 1926) 325

W. Pauli jr., Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik. (Eingegangen am 17. Januar 1926) 336

H. Greinacher, Eine neue Methode zur Messung der Elementarstrahlen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 19. Februar 1926) 364

Rudolf Befort, Untersuchungen an Scheiben, die im Luftstrom rotieren. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1926) 374

Clemens Schaefer und **Bernhard Philipps,** Das Trägheitsmoment der CO-Molekel. (Eingegangen am 5. März 1926) 399

F. I. G. Rawlins, Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Sirk: Die Druckabhängigkeit der atomaren Schwingungsfrequenzen bei elementaren Festkörpern. (Eingegangen am 15. Februar 1926) 400

Sechstes Heft.

Abgeschlossen am 1. April 1926.

Kornel Lanczos, Variationsprinzip und Quantenbedingung in der neuen Quantenmechanik. (Eingegangen am 1. März 1926) 401

F. Struwe, Über die kritischen Spannungen von Emanation. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1926) 410

R. Eisenschitz und **A. Reis,** Über die Zuordnung von Bandenspektren zu chemischen Stoffen auf Grund von Flammenversuchen. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1926) 414

Axel Jönsson, Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen mit Hilfe der Geigerschen Spitzenkammer. Mit zwölf Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1926) 426

A. Gyemant, Größenverteilung in dispersen Systemen. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1926) 457

H. B. Dorgelo, Lichtabsorption durch die Grund- und metastabilen Zustände von Wolfram- und Molybdänatomen. (Eingegangen am 26. Februar 1926) 467

G. I. Pokrowski, Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. IV. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1926) 472

A. Filippov, Bemerkung zu der Intensitätsregel von Burger und Dorgelo. (Eingegangen am 30. Januar 1926) 477

Berichtigung zu der Arbeit von Gerold v. Gleich: Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem 480

Siebentes Heft.

Abgeschlossen am 13. April 1926.

G. v. Hevesy, Über die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten. (Eingegangen am 8. Februar 1926) 481

H. Kircher und **W. Schmitz.** Energiemessungen an Röntgenstrahlen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 10. Februar 1926) 484

Lothar Nordheim, Zur Theorie der Anregung von Atomen durch Stöße. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1926) 496

Seite

C. Gerthsen, Über die Möglichkeit der Erregung von Röntgenstrahlen durch den Stoß von α- und Kanalstrahlen. (Eingegangen am 14. Februar 1926) 540

G. I. Pokrowski, Über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien. I. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1926) 548

A. Predwoditelew, Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur. (Eingegangen am 22. Februar 1926) 557

Achtes Heft.

Abgeschlossen am 20. April 1926.

A. Güntherschulze, Kathodenzerstäubung. I. Die elektrochemische Zerstäubung. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1926) 563

Erich Regener, Bemerkung zu den Versuchen von Herrn W. Hiller über die Funkenverzögerung. (Eingegangen am 27. Februar 1926) 581

Werner Braunbek, Die Funkenverzögerung in ihrer Abhängigkeit von Spannung und Ionisation. Mit zwölf Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1926) 582

W. Flechsig, Zur Lichtabsorption in verfärbten Alkalihalogeniden. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 19. Februar 1926) 605

L. Myssowsky und **L. Tuwim**, Versuche über die Richtung der Höhenstrahlung im Meeresniveau. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1926) 615

G. Krutkow, Notiz über die mechanischen Grundgleichungen der statistischen Mechanik. (Eingegangen am 24. Februar 1926) 623

N. v. Raschevsky, Zur Theorie des Thermioneneffektes. I. (Eingegangen am 25. Januar 1926) 628

Adolf Smekal, Notiz zur Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Erregungsspannung. (Eingegangen am 16. März 1926) 638

Berichtigungen 639

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 30. April 1926.

Clemens Schaefer und **Bernhard Philipps**, Das Absorptionsspektrum der Kohlensäure und die Gestalt der CO_2-Molekel. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1926) 641

F. Hund, Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1926) 657

M. Berek, Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes. I. Folgerungen, welche sich aus dem Bestehen von Kohärenzeigenschaften des Lichtes und aus der Gültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition von Schwingungen für die speziellere Art dieser Kohärenzeigenschaften ergeben. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1926) 675

Walter Schottky, Das Gesetz des Tiefempfangs in der Akustik und Elektroakustik. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 18. Februar 1926) 689

H. Rothe, Austrittsarbeit bei Oxydkathoden. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1926) 737

Seite

M. Georgieff und **E. Schmid**, Über die Festigkeit und Plastizität von Wismutkristallen. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1926) 759

F. London, Energiesatz und Rydbergprinzip in der Quantenmechanik. (Eingegangen am 17. März 1926) 775

Aurel Wintner, Über die kleinen freien Schwingungen eines abzählbar unendlichen Systems. (Eingegangen am 17. März 1926) 778

Carl Heinrich, Die Anwendung der Methode von Kurlbaum und Günther-Schulze zur Photometrie von Spektrallinien. (Einfluß der Spaltbreite.) (Eingegangen am 26. März 1926) 782

O. Otsuka, Spektra des Rb^+ und des Kr. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 26. März 1926) 786

R. Mecke, Die Elektronenniveaus einiger Bandenspektren. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) (Eingegangen am 22. März 1926) 795

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 11. Mai 1926.

Hermann Rohmann, Über den elektrischen Kontakt von glühendem Platin im Vakuum. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1926) 803

Lucy Mensing, Die Rotations-Schwingungsbanden nach der Quantenmechanik. (Eingegangen am 29. März 1926) 814

M. Berek, Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes. II. Theorie der Interferenzen bei hohen Gangunterschieden unter Berücksichtigung der Kohärenzverhältnisse. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 11. März 1926) 824

R. Minkowski, Natürliche Breite und Druckverbreiterung von Spektrallinien. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1926) 839

Egil Hylleraas, Die Anordnung der Atome in den tetragonalen Kristallen der einwertigen Quecksilberhalogenide Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2. Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg_2Cl_2. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1926) 859

H. B. Dorgelo und **W. de Groot**, Die Intensitätsverhältnisse der $(2s - 2p)$-Kombinationen des Neonspektrums unter verschiedenen Anregungsbedingungen. (Eingegangen am 21. März 1926) 897

E. Fermi, Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. (Eingegangen am 24. März 1926) 902

W. Lode, Versuche über den Einfluß der mittleren Hauptspannung auf das Fließen der Metalle Eisen, Kupfer und Nickel. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1926) 913

Oskar Heimstädt, Arbeit und kinetische Energie in energetisch bevorzugten Inertialsystemen. (Eingegangen am 25. März 1926) 940

Autorenregister 949

Über die Intensität von Röntgenspektrallinien in Abhängigkeit von der Erregungsspannung.

Von **H. Stumpen** in Bonn.

Mit zwölf Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1926.)

Die Abhängigkeit der Intensität von Röntgenspektrallinien von der Erregungsspannung wird hauptsächlich im Bereich hoher Spannungen nach der Ionisationsmethode untersucht. Bei niederen Spannungen bis zum etwa $4^1/_2$fachen Betrag der Anregungsspannung ergibt sich in Übereinstimmung mit früheren Versuchen Anwachsen der Linienintensität mit dem Quadrat der Spannung. Dann wird der Anstieg langsamer. Bei den Linien der L-Serie tritt ein erneuter stärkerer Anstieg ein, wenn die Anregungsspannung der K-Serie überschritten wird.

Messungen von Intensitäten charakteristischer Röntgenlinien sind in den letzten Jahren häufiger ausgeführt worden. Diese Arbeiten beschränken sich aber meist darauf, das Verhalten der Linienintensitäten bei niederen Spannungen nachzuprüfen. Solche Messungen wurden gemacht u. a. von Wooten[1]) an Molybdän und Palladium und von Webster und Clark[2]) an Rhodium. Sie ergaben, daß die Intensität der einzelnen Röntgenlinien anfangs mit dem Quadrat der angelegten Spannung ansteigt. Letzteres wies durch besonders sorgfältig ausgeführte Messungen Wooten an Molybdän und Palladium nach, der mit der Spannung bis annähernd 45 Kilovolt ging. Bei den angeführten Arbeiten wurde also der zwei- bis dreifache Betrag der Erregungsspannung des betreffenden Elementes nicht überschritten. Eine neuere Arbeit von Kettmann[3]) befaßt sich ebenfalls mit diesem Gegenstand. Kettmann untersucht zum Teil leichtere Elemente. Bei diesen konnte er die Anregungsspannung um ein Vielfaches derselben überschreiten. Die von ihm verwandte Höchstspannung betrug durchschnittlich 40 Kilovolt. Allerdings bedient sich Kettmann nicht der bei den übrigen Arbeiten angewandten alten Braggschen Ionisationsmethode, die wohl auch bei derartigen Messungen die zuverlässigsten Resultate liefern wird, sondern er photographiert die Linien bei den einzelnen Spannungen und photometriert sie dann. Die Kettmannsche Arbeit bestätigt die Wootenschen Messungen insofern, als auch er Anstieg der Linienintensität anfangs linear mit dem Quadrat der angelegten Spannung findet. Kettmann

[1]) B. A. Wooten, Phys. Rev. **13**, 71, 1919.
[2]) D. L. Webster, ebenda **7**, 403, 599, 1916.
[3]) G. Kettmann, ZS. f. Phys. **18**, 359, 1923.

stellt aber weiter bei höheren Spannungen Annäherung an eine Maximalintensität fest, bedingt durch die mit der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen wachsende Absorption in der Antikathode. Auf diese Absorption wird im weiteren Verlaufe dieser Arbeit noch eingegangen werden. Kettmann stützt seine Ergebnisse auf eine theoretische Überlegung von B. Davis[1]), die unter geeigneten Annahmen diese ganz gut wiedergibt. Davis, der von der Bohrschen Vorstellung des Atommechanismus und seiner Theorie der Stoßionisation ausgeht, wonach beim Zusammenstoß eines Kathodenstrahlelektrons mit einem kugelförmig gedachten Antikathodenatom nur die auf den Atommittelpunkt gerichtete Komponente der Elektronengeschwindigkeit die Anregungsenergie liefert, kommt schließlich zu einer verhältnismäßig einfachen Formel für die Linienintensität. Kettmann formt die nur für niedere Spannungen gültige Davissche Formel so um, daß sie auch für höhere Spannungen Gültigkeit erhält. Wie schon oben gesagt wurde, kommt man aber nur durch geeignete Annahmen zu einem mit den Kettmannschen Resultaten übereinstimmenden Ergebnis, da die Formel einige nicht oder schwer bestimmbare Faktoren enthält, so daß ein exakter Vergleich mit dem Experiment erst nach genauer Messung dieser Faktoren möglich ist. Als endgültige Formeln für die Linienintensitäten findet Kettmann einmal für sehr hohe Spannungen

$$J_\infty = C \cdot \frac{1}{\varkappa^2}, \tag{1}$$

dagegen für niedere Spannungen

$$J = C\,(V^2 - V_0^2), \tag{2}$$

wo $C = \frac{1}{b} \cdot E_a\,(h\nu_a) \cdot B \cdot N$ ist. Darin ist:

E_a der Bruchteil der für eine bestimmte Serie angeregten Atome, der gerade die Frequenz der Serie emittiert;

b eine Materialkonstante, die die Bremskraft der Antikathode für Kathodenstrahlelektronen angibt;

N die Zahl der pro Sekunde auftreffenden Kathodenstrahlelektronen;

B die Zahl der Zusammenstöße auf dem Wege 1 mit Atomen der Antikathode.

Ferner ist $\varkappa^2 = \frac{\mu \cdot c}{b}$. Darin ist μ der Absorptionskoeffizient der Antikathode und c der Weg vom Entstehungsort der Röntgenstrahlen bis zur Oberfläche. Die Gleichungen (1) und (2) können aber, wie schon

[1]) B. Davis, Phys. Rev. **11**, 433, 1918.

erwähnt wurde, keinen direkten Anspruch auf Gültigkeit machen wegen der Unbestimmbarkeit einzelner Größen, für die zum Teil geeignete Annahmen gemacht werden. Gleichung (2) stimmt mit dem Experiment überein, was auch bei der ursprünglichen Davisschen Gleichung der Fall war. Dagegen ist dies für Gleichung (1), die sich aus den Umformungen ergibt, nicht genau erwiesen. Eine weitere Untersuchung, die sich mit der vorliegenden Frage beschäftigt, wurde von Unnewehr[1]) ausgeführt. Diese Arbeit wird im Anschluß an die vorliegenden Resultate besprochen.

Es erschien also notwendig, das Verhalten der Linienintensitäten bei höheren Spannungen mit Hilfe der Ionisationsmethode nachzuprüfen. Es wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit die Untersuchung im allgemeinen bis zu Spannungen durchgeführt, die die Anregungsspannungen um ein Vielfaches überschritten.

Apparate und Versuchsanordnung. Als Strahlenquellen standen zur Verfügung eine Lilienfeld-Röhre mit Molybdänantikathode, eine Coolidge-Röhre mit Kupferantikathode und eine Lilienfeld-Röhre mit Wolframantikathode. Die Kupferröhre besaß außerdem ein Lindemann-Fenster. Die Röhren wurden betrieben mit einer Radio-Silex-Einrichtung von der Firma Koch & Sterzel in Dresden, die mit 500 periodischem Wechselstrom eine Spannung bis zu 100 Kilovolt effektiv gab. Die Messungen wurden zum Teil bis 90 Kilovolt (eff.) ausgeführt. Die Spannung wurde gemessen mit einem (primären) Voltmeter derselben Firma, das wiederholt mit einer Normalfunkenstrecke und einem Spektrometer nach March, Stauig und Fritz nachgeprüft wurde. Es ergab sich dabei, daß die Angaben desselben bis auf kleine Ablesefehler richtig waren. Das Voltmeter zeigte die Effektivwerte der Spannung an. Mit Hilfe einer für die Apparatur aufgestellten Eichkurve konnte die Scheitelspannung, der die Frequenz der Endstrahlung entspricht, und die demnach für die Anregung der K- und L-Strahlung maßgebend ist, ohne weiteres ermittelt werden. Nach einigen früheren Untersuchungen, u. a. von F. Dessauer[2]), ist diese Arbeitsweise berechtigt. In den folgenden Kurven und Tabellen sind Effektivwerte angegeben. Der Spektrograph, der benötigt wurde, war nach dem Prinzip der Seemannschen Lochkameramethode im Institut gebaut worden. Er war ebenfalls für photographische Aufnahmen eingerichtet. Zu diesem Zweck wurde er durch einen herzförmigen Exzenter, der je nach der Größe des Spektralbereiches

[1]) Unnewehr. Phys. Rev. **22**, 1923.
[2]) F. Dessauer, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 168, 1919.

auswechselbar war, langsam geschwenkt. Die Schwenkungsdauer betrug ungefähr pro Grad eine Minute. Der Exzenter wurde mit Hilfe eines kleinen Motors durch doppelte Schneckenübertragung gedreht. Den Grundriß des Spektrographen zeigt Fig. 1. *A* bedeutet dabei die Grundplatte des Spektrographen aus Messing, die um eine Achse bei *S* drehbar ist. *S* ist der aus geschliffenen Wolframstücken bestehende Spalt, der durch die Stellschraube *B* erweitert und verengert werden kann. *K* ist der Kristall. Er ist an einem Arm *F* befestigt und kann durch die Stellschraube *G* dem Spalt beliebig genähert werden. Außerdem kann die Reflexionsfläche des Kristalls durch eine zweite Stellschraube dem Spalt parallel gemacht werden. *D* und die übrigen dick ausgezogenen Linien sind besonders dicke Bleiplatten. Bei *E* treten die Strahlen ein. *H* ist der Plattenhalter. Dieser war mit einer Skale versehen, so daß die mit einem Zeiger versehene Ionisationskammer bzw. der Spalt der Kammer nach Entwickeln der Platte direkt auf die zu messende Linie eingestellt werden konnte. Als Reflexionskristall wurde Steinsalz verwandt. Der Kristall wurde aus einem großen Vorrat, der freundlicherweise vom Kalisyndikat in Berlin zur Verfügung gestellt worden war, ausgesucht. Es zeigte sich, daß nur ganz wenige Spaltstücke, die im Spektrographen auf ihre Verwendungsmöglichkeit hin geprüft wurden, zu gebrauchen waren. Zum Schutze gegen die Feuchtigkeit der Luft wurde der Kristall nach manchen vergeblichen Versuchen mit dünnem, paraffingetränktem Papier fest umschlossen. Schwierigkeiten machte auch hierbei noch das richtige Justieren des Kristalls im Spektrographen. Der ganze Kristall wurde außerdem in eine Bleiumhüllung gekittet, die nur die Reflexionsfläche frei ließ. Auf diese Weise wurde vermieden, daß durch den Kristall dringende Strahlen an der Schutzhülle des Spektrographen reflektiert wurden und auf die Platte gelangten. Der Spektrograph gab scharfe und regelmäßige Linien. Die Intensität derselben wurde mit Hilfe einer Ionisationskammer gemessen, die mit einem

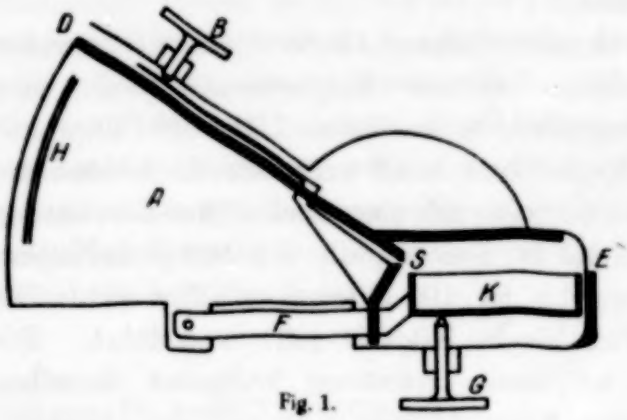


Fig. 1.

Wulfschen Einfadenelektrometer in Verbindung stand. Die Kammer war 30 cm lang und hatte einen Durchmesser von 7,5 cm. An ihrer Vorderseite war eine 4 mm dicke Bleiplatte angebracht. Durch einen Schlitz in derselben, hinter dem ein paraffiniertes Papierfenster sich befand, traten die Strahlen in die Kammer ein, nachdem sie vorher noch durch einen kurz vor der Kammer angebrachten justierbaren Spalt gegangen waren. Die Kammer besaß zwei Aluminiumelektroden, die gegen das Gehäuse durch Schwefelstopfen isoliert waren. Das Gehäuse wurde geerdet. Eine der Elektroden stand mit dem Elektrometer, das unter der Kammer angeordnet war, die andere mit dem positiven Pol der Netzspannung in Verbindung. Es erwies sich als notwendig, die Kammer zum Schutze gegen Streustrahlung mit einer Bleischicht zu umkleiden. Das Elektrometer war von der Firma Leybold in Köln geliefert. Es besaß ein stark vergrößerndes Zeiss-Okular, das eine genaue Ablesung der einzelnen Skalenteile ermöglichte. Seine Empfindlichkeit konnte durch Aufladen von Schneiden und Nähern derselben an den Faden sehr groß gemacht werden. Die Schneiden wurden je nach Linienintensität durch Anodenbatterien auf 105 Volt oder 210 Volt aufgeladen und bis auf 2 bis 3 mm an den Faden herangebracht. Das Elektrometer sowie die Zuleitung zu demselben waren in geerdeten Bleigehäusen eingeschlossen. Die Ionisationskammer drehte sich auf einem Kreise, dessen Mittelpunkt unter dem Spalt des Spektrographen lag. Zwischen der Röhre und der übrigen Versuchsanordnung befand sich ein 4 mm dicker Bleischirm. Durch einen Ausschnitt in demselben fielen die Strahlen auf den Spektrographen. Im Verlauf der Messungen zeigte es sich noch als notwendig, die gesamte Anordnung — Spektrograph, Kammer und Elektrometer — zum Schutze gegen Streustrahlung in ein geerdetes Bleigehäuse einzuschließen.

Gang der Messungen. Vor jeder Ionisationsmessung wurde eine photographische Aufnahme gemacht und die genaue Lage der zu messenden Linie mit Hilfe der oben erwähnten Skale festgestellt. Außerdem konnte natürlich die Lage der Linien durch langsames Bewegen der Kammer durch das Spektrum gefunden werden. Die erste Methode erwies sich aber als ebenso genau wie die zweite. Fiel der Strahl nun durch den Spalt in die Kammer ein, so lud sich der Elektrometerfaden auf und die Ablaufzeit wurde mittels Sekundenuhr festgestellt. Für jede Linie wurde eine ganze Reihe Messungen gemacht, die später auf denselben Grundwert, z. B. für 30 Kilovolt, durch Dividieren mit geeigneten Faktoren umgerechnet wurden.

Um zu einem allgemeinen Überblick über das Verhalten der Intensitäten der charakteristischen Röntgenlinien zu gelangen, wurden verschiedene Linientypen aus der K- und L-Serie beobachtet. Es wurden sowohl Elemente mit niederen Anregungsspannungen als auch solche mit hohen gemessen. An Molybdän, dessen Anregungsspannung für die K-Serie 19,5 Kilovolt ist, wurde die K_α-Linie gemessen. An Kupfer, für dessen K-Serie die Anregungsspannung 8,86 Kilovolt beträgt, wurde die K_α- und K_β-Linie untersucht. Als Typen der L-Serie wurden die L_β- und L_γ-Linien von Wolfram gemessen, wofür die Anregungsspannung der K-Serie 69,3 Kilovolt und die der L-Serie 12,1 Kilovolt ist.

Resultate. Wie schon bemerkt wurde, hat Wooten die Intensitäten der K_α- und K_β-Linien von Mo bis annähernd 45 Kilovolt gemessen. Die Wootenschen Messungen sind mit großer Sorgfalt ausgeführt worden. Ein Hauptteil seiner Arbeit beschäftigt sich mit dem Intensitätsverhältnis der K_α-Linie zur K_β-Linie. Er stellte dieses Verhältnis als konstant fest und fand für Mo den Wert 5,55. In vorliegender Arbeit wurde dieses Verhältnis nicht nachgeprüft, da der Zweck dieser Arbeit lediglich die Feststellung des Intensitätsverlaufes der einzelnen Linien sein sollte. Da außerdem bei dem nach der Lochkameramethode gebauten Spektrographen die beiden Linien von verschiedenen Stellen der Kristallfläche reflektiert werden, so konnten für exakte Messungen in der Kristallstruktur bedingte Fehler auftreten. Auch Wooten weist in seiner Arbeit, worin er die Braggsche Drehkristallmethode benutzt, darauf hin, daß nach Versuchen von W. C. Bragg die Reflexionskraft des Kristalls außerdem noch mit dem Reflexionswinkel variiert. Die genauen Werte dieser Abhängigkeit sind von Wagner und Kulenkampff[1]) ermittelt worden.

Die für die Messung der Mo-Linie benötigte Röhre war eine Lilienfeld-Röhre mit horizontaler Antikathode. Die Strahlen gingen unter kleinem Austrittswinkel von der Antikathode aus. Die Röhre wurde ebenso wie die beiden anderen Röhren während der gesamten Messung in derselben Stellung belassen, so daß eine Änderung des Austrittswinkels bei den einzelnen Meßreihen nicht eintrat. Es wurden an die Mo-Röhre Spannungen gelegt von 30 bis 80 Kilovolt (eff.) bei 7 Milliampere. Die einzelnen Meßreihen, für die das Zahlenmaterial im folgenden zusammengestellt ist, wurden zum Teil bei verschiedener Elektrometerempfindlichkeit ausgeführt. Außerdem wurde für einzelne Reihen die Spaltweite des

[1]) E. Wagner und H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. (4) **68**, 369, 1922.

Spektrographen geändert, wodurch die Linienintensität natürlich zunahm. Von den abgelesenen Werten der verschiedenen Meßreihen sind im folgenden die Mittelwerte, umgerechnet auf gleiche Elektrometerempfindlichkeit, angegeben.

Kilovolt (eff.)	30	40	50	60	70	80
Ablaufszeit I	62,5	36,0	25,27	17,22	12,77	10,0
„ II	57,0	32,93	23,33	15,9	11,7	10,0
„ III	60,0	33,63	21,81	16,36	11,81	10,0
„ IV	64,0	36,0	24,67	17,1	12,18	10,0
„ V	60,44	33,3	23,11	16,44	12,22	10,0
Mittelwert	60,79	34,37	23,64	16,6	12,13	10,0
Reziproker Wert	16,44	29,0	42,3	60,24	82,44	100,0

Die sich aus diesen Werten ergebende Intensitäts-Spannungskurve zeigt Fig. 2. Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der Intensität der Mo K_α-Linie vom Quadrat der an die Röhre gelegten Spannung. Die Linie über-

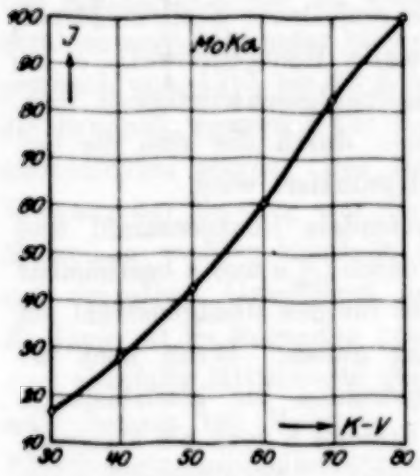


Fig. 2.

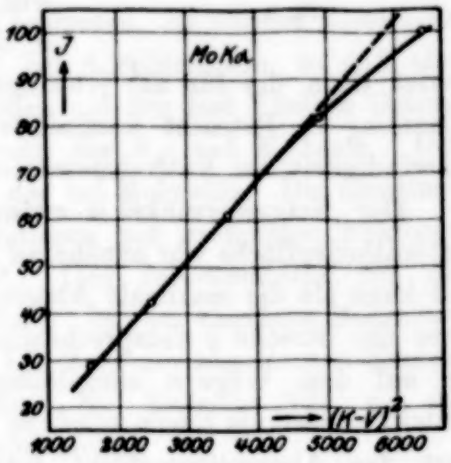


Fig. 3.

lagert sich dem kontinuierlichen Spektrum, das aber beim Molybdän im Verhältnis zur Linie so schwach ist, daß es mit der Ionisierungskammer bei der betreffenden Elektrometerempfindlichkeit nicht zu messen war. Es wird die Form der Intensitätskurve kaum beeinflussen.

Aus Fig. 2 geht hervor, daß die Intensität mit der Röhrenspannung stark ansteigt bis annähernd 65 Kilovolt (eff.), von da an aber langsamer zunimmt. Noch deutlicher zeigt dies Fig. 3, wo auf der Abszisse die Quadrate der angelegten Spannungen aufgetragen sind. Bis ungefähr 65 Kilovolt (eff.) zeigt sich linearer Anstieg mit dem Quadrat der

Spannung. Bei 65 Kilovolt (eff.) tritt ein plötzliches Abweichen von der geraden Linie auf. Annähernd bei dem 4,5 fachen Betrage der Anregungsspannung der Linie tritt also bei Molybdän ein Knick auf. Der erste Teil dieses Ergebnisses bestätigt die Wootensche Messung, wo auch von einem Punkte ab nicht zu nahe der Anregungsspannung bis 50 Kilovolt lineares Anwachsen der Intensität mit dem Quadrat der Spannung erfolgte. Im allgemeinen stimmt dieses Ergebnis auch mit den Resultaten Kettmanns und Unnewehrs, dessen Messungen am Schluß erörtert werden, überein. Kettmann fand bei anderen Metallen auch dieses Umbiegen der Intensitätskurven. Er schreibt diese Erscheinung der mit der Eindringungstiefe der Kathodenstrahlelektronen in die Antikathode wachsenden Absorption der Röntgenstrahlen zu.

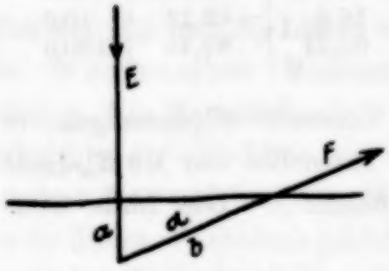


Fig. 4.

Der Einfluß der Absorption in der Antikathode kann durch nachstehende Betrachtung veranschaulicht werden. In Fig. 4 sei E der einfallende Kathodenstrahl, F der austretende Röntgenstrahl. a bedeutet dann die für die jeweilige Kathodenstrahlgeschwindigkeit bzw. Spannung in Betracht kommende Grenzdicke, durch die also die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen auf Null reduziert wird.

Der Neigungswinkel α zwischen austretendem Röntgenstrahl und Antikathodenfläche war annähernd 10^0. b ist durch $\measuredangle \alpha$ und a bestimmbar und kann als die maximale Absorptionsschicht für den Röntgenstrahl bei einer der Strecke a entsprechenden Spannung gelten. Wenn auch für die auf dem Wege a ausgelösten Röntgenstrahlen die absorbierende Schicht kleiner als b sein wird, so kann die Strecke b doch als Maximalwert der Absorptionsschicht betrachtet werden. Die nachstehenden Betrachtungen, die sich auf Cu beziehen, sollen nur ein oberflächliches Bild von der größtmöglichen Wirksamkeit der Antikathodenabsorption geben. In Wirklichkeit sind die Absorptionsvorgänge in der Antikathode komplizierter, als daß sie durch derart einfache Rechnungen exakt ermittelt werden könnten. In nachstehender Tabelle ist die Schwächung der Strahlenintensität durch Absorption aus der Formel $J = J_0 . e^{-\mu d}$ ermittelt worden, worin der Faktor $e^{-\mu d}$ den Bruchteil der Strahlenintensität am Entstehungsort J_0 angibt, der aus der Antikathode austritt. In der Tabelle bedeutet β die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen auf Lichtgeschwindigkeit bezogen, $\varkappa$ die Grenzdicken in Millimeter, die von

Lenard[1]) an Al für verschiedene Spannungen ermittelt wurden. Für die Grenzdicken an anderen Stoffen stellte Lenard — mit einigen Ausnahmen — Massenproportionalität mit Al fest. Die Kathodenstrahlgeschwindigkeit berechnet sich nach der Formel $\frac{m}{2} \cdot v^2 = e \cdot V$.

KV	β	$\varkappa$ (Al)	$\varkappa$ (Cu)	b	$e^{-\mu d}$
10	0,1983	0,0019	0,000576	0,003318	0,853
20	0.2804	0,0082	0,002487	0,01433	0,5049
30	0,344	0,0205	0,006219	0,0358	0,1813
40	0,396	0,0365	0,01107	0,0638	0,04775
50	0,443	0,058	0,01759	0,10132	0,00798
60	0,485	0,0815	0,0247	0,1423	0,0013

Die Werte von $e^{-\mu d}$ zeigen, daß die ausgestrahlte Energie durch die Antikathodenabsorption eine sehr erhebliche Schwächung erleiden kann.

Bei der folgenden Messung wurde eine Coolidge-Röhre mit Kupferantikathode und Lindemann-Fenster benutzt. Durch das Lindemann-Fenster wurde die Absorption des Glases auf ein Minimum beschränkt. Die Antikathode war bei dieser Röhre ebenfalls horizontal, so daß die Strahlen auch hier unter kleinem Winkel austraten. Es wurden Messungen gemacht von 17,5 bis 40 Kilovolt (eff.) bei 8 Milliampere, so daß also die Erregungsspannung für die Kupferlinien um den fast 7fachen Betrag überschritten wurde. Zur Messung kamen die K_α- und K_β-Linie. Der Vorgang der Messung war derselbe wie der bei Molybdän. Die einzelnen Meßreihen wurden ebenfalls durch Dividieren mit geeigneten Faktoren auf denselben Grundwert umgerechnet. Das Zahlenmaterial für die K_α-Linie ist im folgenden zusammengestellt. In den einzelnen Meßreihen sind ebenfalls Mittelwerte genommen. Die Zahl der abgelesenen Skalenteile betrug bei Meßreihe I bis VI fünf, bei Meßreihe VII, wo die Elektrometerempfindlichkeit erhöht wurde, sieben.

Kilovolt (eff.)	17,5	20	25	30	40
Ablaufszeit I	24,6	17,767	10,87	7,53	5,0
„ II	24,43	17,767	11,04	8,154	5,0
„ III	23,52	18,49	10,89	8,0	5,0
„ IV	—	17,4	11,09	7,42	5,0
„ V	—	17,76	11,06	7,40	5,0
„ VI	—	18,22	11,35	7,60	5,0
„ VII	—	17,6	10,58	7,58	5,0
Mittelwert	24,18	17,858	10,983	7,669	5,0
Reziproker Wert	4,135	5,6	9,1	13,04	20,0

[1]) P. Lenard, Abhandl. der Heidelberger Akad. d. Wissenschaften 1918, Nr. 5.

In Fig. 5 sind diese Werte graphisch dargestellt. Fig. 6 zeigt die Abhängigkeit der Intensität vom Quadrat der Spannung.

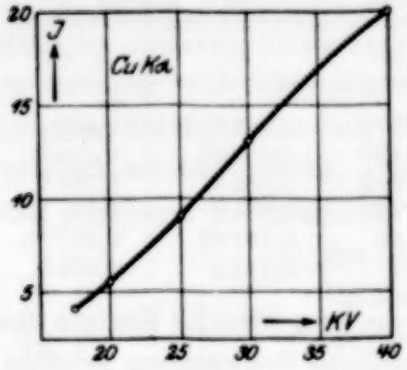


Fig. 5.

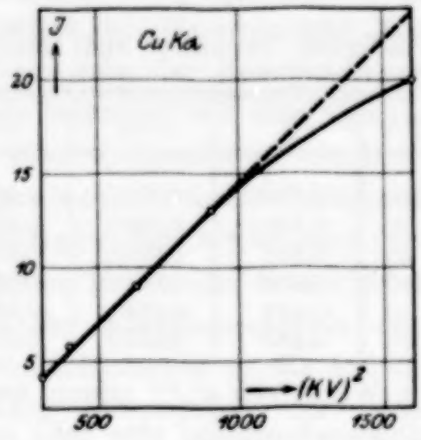


Fig. 6.

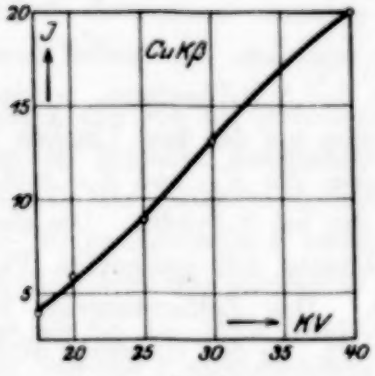


Fig. 7.

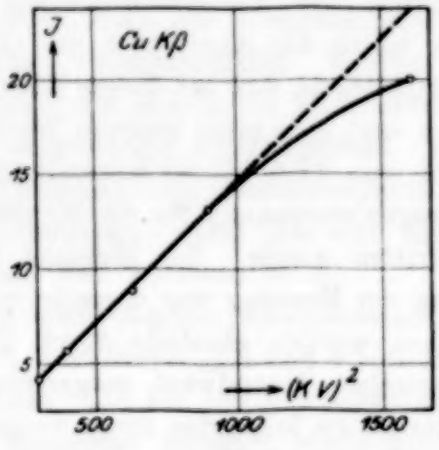


Fig. 8.

Folgende Tabelle gibt die ebenso abgelesenen Zahlen der K_β-Linie von Kupfer. Da die Rechnung die gleiche ist, sind nur die Mittelwerte angeführt.

Kilovolt (eff.)	17,5	20	25	30	40
Mittel der Ablaufszeit	23,6	17,38	11,23	7,6	5,0
Reziproker Wert	4,2	5,75	8,9	13,15	20,0

Aus Fig. 7 folgt, daß der Intensitätsverlauf der Cu K_α-Linie fast gleich ist dem der K_β-Linie. Ebenso große Ähnlichkeit zeigt nach Fig. 8 die Abhängigkeit vom Quadrate der Spannung.

Ein Vergleich der Kurven von Kupfer mit denen von Molybdän zeigt, daß diese von großer Ähnlichkeit sind. Beide steigen zunächst linear mit dem Quadrat der angelegten Spannung an und weichen dann an einer bestimmten Stelle von diesem quadratischen Anstieg ab. Diese Abweichung tritt bei beiden Metallen da auf, wo die angelegte Spannung annähernd den 4,5 fachen Betrag der Anregungsspannung erreicht hat.

Linien der *L*-Serie wurden an Wolfram gemessen. Es wurden untersucht die L_β- und L_γ-Linie. Da bei Wolfram die charakteristischen *L*-Linien ziemlich schwach sind, dagegen der kontinuierliche Untergrund verhältnismäßig kräftig ist, gestalteten sich diese Messungen ziemlich schwierig. Obwohl die Elektrometerempfindlichkeit durch höheres Aufladen der Schneiden und Nähern derselben an den Faden erhöht wurde, waren die Ablaufszeiten noch verhältnismäßig groß. Sie zeigten jedoch bei den einzelnen Meßreihen ziemlich genaue Übereinstimmung. Sodann war das sich überlagernde kontinuierliche Spektrum zu messen und von der Gesamtintensität abzuziehen. Letztere Messungen waren wegen der vielen Nebenlinien des Wolframs besonders vorsichtig auszuführen. Von den auf beiden Seiten der Linie gemachten Ablesungen wurde das Mittel genommen. Die verwandte Röhre war eine Lilienfeld-Röhre mit einer um 45° geneigten Antikathode. Die Messungen wurden ausgeführt von 40 bis 90 Kilovolt (eff.) und bei 7 und 8 Milliampere. Das kontinuierliche Spektrum konnte nur von einschließlich 70 Kilovolt an gemessen werden, da bei niederen Spannungen die Ablaufszeiten zu groß wurden. Aber es ist in einer Reihe von früheren Arbeiten z. B. von Webster[1]) u. a. genau festgestellt worden, daß bei niederen Spannungen die Intensitätskurve einer bestimmten Wellenlänge des kontinuierlichen Spektrums geradlinig mit der Spannung ansteigt. Da dies in den vorliegenden Messungen auch bei höheren Spannungen gefunden wurde, konnte die

Kilovolt (eff.)	Ablaufszeit in Sekunden			
	I		II	
	Linie + kont. Sp.	Kont. Spektr.	Linie + kont. Sp.	Kont. Spektr.
40	180,6	—	174,0	—
50	140,0	—	111,3	—
60	103,0	—	84,0	—
70	76,6	198,6	68,6	166,4
80	66,2	164,6	56,6	135,0
90	53,3	144,6	48,6	120,0

[1]) D. L. Webster, Phys. Rev. **7**, 403, 599, 1916.

gerade Linie, die für die Intensität gefunden wurde, ohne Fehlergefahr nach unten hin verlängert werden. Diese Verlängerung ist in den graphischen Darstellungen gestrichelt gezeichnet. Im vorstehenden Zahlenmaterial für die L_β-Linie sind die Mittelwerte von einigen Meßreihen angegeben.

Umrechnung auf denselben Grundwert:

Kilovolt (eff.)	40	50	60	70	80	90
Ablaufszeit	34,06	25,09	19,38	14,42	12,45	10,0
	35,65	22,87	17,26	14,1	11,64	10,0
Mittelwert	34,9	23,48	18,32	14,26	12,04	10,0
Reziproker Wert	28,65	42,58	54,57	70,12	83,05	100,0

Umrechnung der Ablaufszeiten für das kontinuierliche Spektrum auf denselben Grundwert:

Kilovolt (eff.)	70	80	90
Ablaufszeit	37,38	30,99	27,22
	34,2	27,75	24,65
Mittelwert	35,79	29,37	25,93
Reziproker Wert	28,0	33,9	38,6

Intensität der Linie nach Abzug des kontinuierlichen Untergrundes:

Kilovolt (eff.)	40	50	60	70	80	90
Intensität	16,5	25,0	32,3	42,12	49,5	61,4

Im folgenden ist das Zahlenmaterial für die L_γ-Linie zusammengestellt. Die L_γ-Linie wurde nach derselben Art und Weise wie die L_β-Linie gemessen. Es sind direkt die auf einen Grundwert umgerechneten Ablaufszeiten angegeben.

Kilovolt (eff.)	40	50	60	70	80	90
Ablaufszeit I	—	21,57	18,23	14,50	11,96	10,0
„ II	35,0	24,16	19,0	14,33	11,5	10,0
„ III	33,18	24,77	18,02	14,20	12,27	10,0
„ IV	37,32	25,47	18,42	15,55	12,44	10,0
Mittelwert	35,16	23,99	18,42	14,64	12,04	10,0
Reziproker Wert	28,43	41,68	54,28	68,3	83,05	100,0

Hiervon ist folgender Mittelwert des kontinuierlichen Spektrums abzuziehen:

Kilovolt (eff.)	70	80	90
Ablaufszeit	37,5	30,3	25,0
Reziproker Wert	26,6	33,0	40,0

Intensität der L_γ-Linie nach Abzug des kontinuierlichen Untergrundes:

Kilovolt (eff.)	40	50	60	70	80	90
Intensität	18,3	25,6	32,6	41,7	50,05	60,0

In den Fig. 9 und 10 sind die Intensitäten der Linien in Abhängigkeit von der angelegten Spannung gezeichnet. In diesen Darstellungen zeigt die Kurve *A* den Verlauf der Intensität der Linie

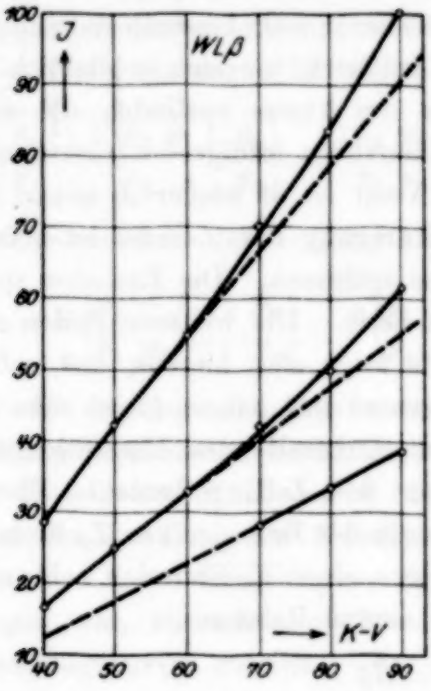


Fig. 9.

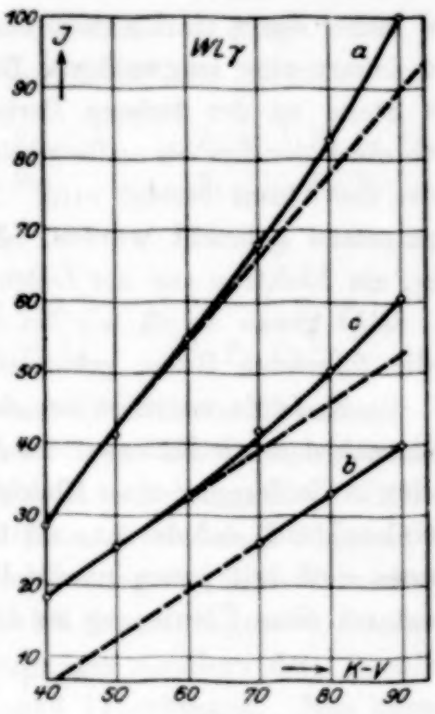


Fig. 10.

einschließlich des kontinuierlichen Untergrundes. Kurve *B* stellt den Intensitätsverlauf des kontinuierlichen Grundes allein dar. *C* ist der Intensitätsverlauf der Linie nach Abzug des letzteren. Die Kurven zeigen, daß die Intensitäten der beiden Linien L_β und L_γ fast in der gleichen Weise verlaufen. Man kann annehmen, daß die Linienintensitäten bis ungefähr 40 Kilovolt (eff.) — annähernd dem 4,5 fachen Betrag der

Anregungsspannung — linear mit dem Quadrat der Spannung anwachsen. Die bisherigen Messungen rechtfertigen diese Annahme.

Die vorliegenden Ergebnisse (Fig. 9 und 10) zeigen, daß die Intensitäten von 40 Kilovolt (eff.) ab zunächst langsam abnehmend, aber fast geradlinig mit der Spannung ansteigen. Ungefähr beim Einsetzen der K-Strahlung, die bei Wolfram bei annähernd 70 Kilovolt auftritt, erfolgt wieder ein stärkeres Anwachsen. Dieses Anwachsen wird durch eine Überlegung Smekals in seiner Arbeit über „Bohrsche Frequenzbedingung und Röntgenspektra“ [1]) erklärt. Zur Darlegung dieser Überlegung muß auf den Emissionsmechanismus im Atom näher eingegangen werden. Die Emission z. B. der K-Serien wird nach Kossel verursacht durch Entfernung eines Elektrons aus der K-Schale. Besetzt ein Elektron der äußeren Schalen die so frei gewordene Stelle, so wird eine K-Linie emittiert. Stammt dieses Elektron aus dem zweiten Ringe, so wird K_α, falls es aus dem dritten Ringe stammt, K_β emittiert usw. Die frei gewordene Stelle wird immer durch ein Elektron einer äußeren Schale besetzt, und dadurch wird immer eine langwelligere Linie emittiert, bis sich schließlich die freie Stelle an der äußeren Peripherie des Atoms vorfindet, die dann durch eines der frei herumfliegenden Elektronen infolge des elektrischen Feldes des Atoms besetzt wird. Das Atom ist so wieder in seinen Anfangszustand gebracht worden. Zur Anregung der L-Serie ist sodann nötig, ein Elektron aus der L-Schale zu entfernen. Die Emission spielt sich dabei genau so ab wie bei der K-Serie. Die weiteren Serien sind an die folgenden Ringe gebunden. Es folgt also hieraus, daß, sobald z. B. die K_α-Linie emittiert ist, der Zustand des Atoms gleich dem Zustand nach dem die Emission der L-Serie vorbereitenden Absorptionsakte ist, der in Entfernung eines Elektrons aus dem L-Ringe besteht. Ebenso ist einleuchtend, daß der Atomzustand nach der Emission von L_α übereinstimmen muß mit jenem unmittelbar nach einer K_β-Emission. Kossel kam durch diese Überlegung zu der bekannten Relation

$$K_\alpha + L_\alpha = K_\beta.$$

Sommerfeld berichtigte diese Gleichung in

$$\Delta = K_\alpha + L_\alpha - K_\beta,$$

wo Δ ein von 0 verschiedener „Kombinationsdefekt“ ist, der in Unterteilungen der M- und N-Schale seinen Ursprung hat. Diese Überlegungen des Emissionsmechanismus der Röntgenlinien ergeben notwendigerweise

[1]) A. Smekal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 149, 1919.

die Folgerung, daß die Emission von K_α und K_β stets die Emission langwelliger Linien nach sich ziehen muß. Daß die Anregungsgrenze der einzelnen Serien durch die Einsteinsche Gleichung $e \cdot V = h \cdot \nu$ scharf definiert ist, wird hierdurch nicht in Zweifel gezogen. Aber es wird die Folge notwendig, daß die Intensitätskurven der langwelligen Serien bei Steigerung des Potentials über V_0 hinaus, wo V_0 die Anregungsspannung ist, stärker ansteigen. Es wird dann die L-Serie außer auf die oben beschriebene Art und Weise außerdem noch als Folge der Anregung der K-Serie angeregt werden. Dieser Kosselschen Anschauung über den Emissionsmechanismus steht die Vorstellung gegenüber, daß ein Elektron als überzählig in die äußere Elektronenhülle eindringt. Auch hier findet der Elektronensprung von Ring zu Ring statt. Jedoch ist hier die Summe der Elektronenzahlen an den Ringen, wo der Übergang stattfindet, gleich der normalen Besetzungszahl, während sie bei Kossel um eine Einheit geringer ist. Smekal gibt hierfür die folgende Darstellung. p_1, p_2, p_3 bedeuten die normale Besetzungszahl der Ringe. Die erste Zeile ist der Anfangs-, die zweite der Endzustand des Atoms:

$$K\begin{vmatrix} p_1-1 & p_2+1 & p_3 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{vmatrix} \quad L\begin{vmatrix} p_1 & p_2-1 & p_3+1 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{vmatrix} \quad K\begin{vmatrix} p_1-1 & p_2 & p_3+1 \\ p_1 & p_2 & p_3 \end{vmatrix}.$$

Nach Kossel ist der Vorgang folgender:

$$K\begin{vmatrix} p_1-1 & p_2 & p_3 \\ p_1 & p_2-1 & p_3 \end{vmatrix} \quad L\begin{vmatrix} p_1 & p_2-1 & p_3 \\ p_1 & p_2 & p_3-1 \end{vmatrix} \quad K\begin{vmatrix} p_1-1 & p_2 & p_3 \\ p_1 & p_2 & p_3-1 \end{vmatrix}.$$

Die vorliegenden Ergebnisse scheinen die letztere Kosselsche Vorstellung des Emissionsmechanismus zu bestätigen. Die Anregungsspannung der L-Serie des Wolframs ist 12,1 Kilovolt. Bei ungefähr 70 Kilovolt setzt die Strahlung der K-Serie ein. Es muß also nach Smekal beim Einsetzen der K-Strahlung ein stärkerer Anstieg der Linienintensität erfolgen, was, wie schon oben erwähnt, bei den vorliegenden Intensitäts-Spannungskurven zutrifft. Die Änderung des Anstiegs der Linienintensität kann man auch aus den Fig. 11 und 12 erkennen. Man kann annehmen, daß die Intensität bis annähernd 40 Kilovolt (eff.) mit dem Quadrat der Spannung ansteigt. Diese Annahme ist durch die Ergebnisse der Messungen an Kupfer und Molybdän, deren Intensität bis zum 4,5fachen Betrag der Anregungsspannung mit dem Quadrat von V ansteigt, berechtigt. Bei Wolfram wären dies rund 40 Kilovolt (eff.). Bei den Fig. 11 und 12 kann die gestrichelte Linie als Tangente der Intensitätskurve in dem Punkte für 40 Kilovolt (eff.) die Fortsetzung

dieses quadratischen Anstieges bedeuten. Man erkennt deutlich das mit dem Quadrat der angelegten Spannung schwächer werdende Anwachsen der Intensität bis etwa 55 Kilovolt (eff.). Von dieser Stelle ab ist die Intensitätskurve fast wieder eine gerade Linie, wächst also wieder mit dem Quadrat der Spannung an als Folge der angeregten *K*-Serie.

Aus den Resultaten dieser Arbeit ergibt sich der Verlauf der Intensität von Röntgenlinien wie folgt: Von einem Punkte ab, nicht zu nahe der Anregungsspannung, steigt die Linienintensität kontinuierlich mit dem Quadrat der angelegten Spannung an bis etwa zum 4,5 fachen Betrag der jeweiligen Anregungsspannung. Von diesem Punkte ab tritt ein Abweichen von diesem Anstieg auf, und zwar wird das Anwachsen der Intensität schwächer. Es ist möglich, daß sich die Intensitätskurven bei sehr hohen Spannungen, die aber schwer zu erreichen sein werden, einem Maximum nähern. Bei langwelligeren Serien steigt die Intensität, wenn die Anregungsspannung der *K*-Serie erreicht ist, wieder stärker an.

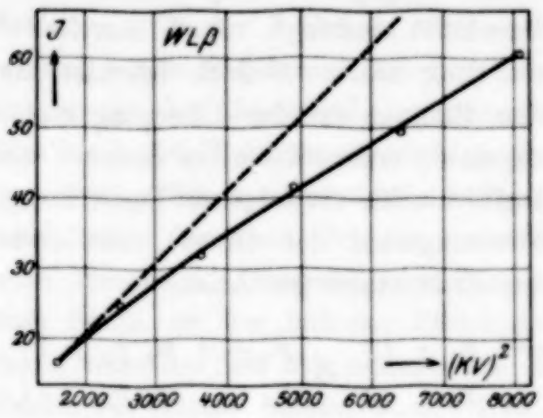


Fig. 11.

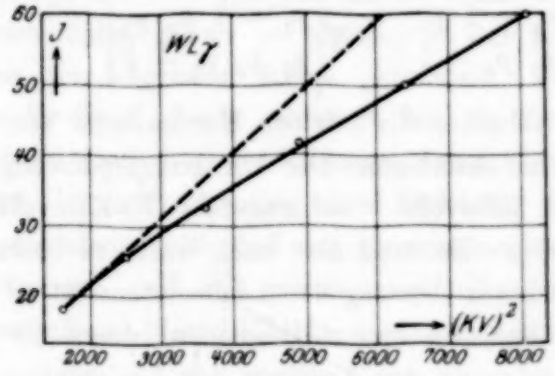


Fig. 12.

Mit einem Teile dieser Ergebnisse, nämlich den Messungen an Kupfer, stimmt die schon erwähnte Beobachtung Unnewehrs gut überein. Unnewehr befaßt sich ebenfalls mit der Energieemission der charakteristischen Strahlung. Neben anderen Beziehungen, so besonders dem Verhältnis $I_{K_\alpha} : I_{K_\beta}$, der Abhängigkeit der Emissionsenergie von der Atomzahl, prüft Unnewehr die Abhängigkeit der Intensität von der Spannung bis zu 45 Kilovolt an Cu, Br, Ag und Rh. Für Ag und Rh findet auch er Bestätigung der Wootenschen Messungen und der Davisschen Theorie. Für die Elemente mit geringerem Atomgewicht, Cu und Cr, zeigt sich zunächst lineares Anwachsen mit dem Quadrat der Spannung

und nach einem gewissen Überschreiten der Anregungsspannung Abweichen von diesem quadratischen Anstieg. Die Messung an Cu zeigt große Ähnlichkeit mit der vorliegenden Messung. Es tritt die Abweichung fast an der gleichen Stelle und in gleichem Maße auf. Unnewehr wendet ebenfalls die Ionisationsmethode an.

Die vorliegende Arbeit wurde im Röntgenforschungsinstitut der Universität Bonn ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. L. Grebe für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für das ständig fördernde Interesse an derselben meinen Dank aussprechen.

Über die Erhöhung der Leitfähigkeit fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen.

Von **Chr. Roos** in Bonn.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1926.)

Schwefel, Paraffin, Hartgummi und Bernstein werden auf ihre Leitfähigkeitsänderung bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen untersucht. Während beim Schwefel die Bestrahlungsleitfähigkeit keine Anzeichen eines Sättigungswertes zeigt, liefern Paraffin, Hartgummi und Bernstein typische Sättigungsstromkurven. Weiter wird die Bestrahlungsleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Härte der verwendeten Röntgenstrahlung untersucht und mit der Leitfähigkeit der Luft verglichen. Die Wellenlängenabhängigkeit der Luftleitfähigkeit ist im allgemeinen eine andere wie bei der Luftionisation. Größenordnungsmäßig ist die Schwefelleitfähigkeit bei dünnen Isolatorschichten wesentlich größer als die der übrigen Substanzen.

Die Tatsache, daß die Leitfähigkeit fester Isolatoren bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen erhöht wird, ist schon lange bekannt. Dahingehende Untersuchungen wurden schon bald nach Entdeckung der Röntgenstrahlen angestellt, und zwar zunächst von J. J. Thomson und Mc Clelland[1]). Diese fanden, daß bei Paraffin und Schwefel die Leitfähigkeitszunahme annähernd dem Ohmschen Gesetz gehorcht und proportional der Intensität der auffallenden Strahlung ist. Später zeigte P. Curie[2]), daß sowohl die Radium- als auch die Röntgenstrahlen auf die flüssigen Dielektrika einwirken wie auf Luft, d. h. daß sie diesen eine gewisse Leitfähigkeit erteilten. Bei beiden Strahlenarten ergaben sich Resultate von derselben Größenordnung. Bis zu 450 Volt war der Effekt proportional der angelegten Spannung. H. Becquerel[3]) stellte eine Leitfähigkeitszunahme bei Paraffin unter dem Einfluß von Radiumstrahlen fest. Die Größe der Zunahme war bei Versuchen, die 13 Monate auseinanderlagen, dieselbe. Nach dem Aufhören der Bestrahlung war noch eine gewisse Nachwirkung zu beobachten. Die gleichen Untersuchungen von A. Becker[4]) zeigten wieder Proportionalität mit der angelegten Spannung, wenigstens in dem untersuchten Bereich von 0 bis 128 Volt. Der Effekt erwies sich als unabhängig von der Richtung des Aufladestromes. Glimmer und Hartgummi zeigten dieselben Gesetzmäßigkeiten mit Bezug auf die Abhängigkeit der Leitfähigkeitszunahme von der Spannung wie Paraffin.

---

[1]) J. J. Thomson und Mc Clelland, Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**, 15, 1896.
[2]) P. Curie, C. R. **134**, 420, 1902.
[3]) H. Becquerel, C. R. **136**, 1173, 1903.
[4]) A. Becker, Ann. d. Phys. (4) **12**, 124, 1903.

Außerdem trat aber bei diesen letzteren noch Rückstandsbildung auf. Die Leitfähigkeitszunahme von Paraffin war etwa 50 mal, die von Glimmer sogar über 200 mal geringer als von Luft. Weiterhin hat A. Joffé[1]) bei Quarz eine Zunahme der Leitfähigkeit sowohl unter dem Einfluß der Radium- als auch der Röntgenstrahlen festgestellt. Im zweiten Falle zeigte sich ein größerer Effekt als im ersten, beide Male verschwand er nach einer Unterbrechung der Bestrahlung im Verlaufe von vielen Tagen. Außer noch einigen anderen hat dann vor allem Röntgen[2]) selbst an Kristallen, und besonders bei Steinsalz, die Erhöhung der Leitfähigkeit bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen untersucht. Die Ergebnisse sind in seiner letzten großen Arbeit veröffentlicht. Auch hier war die erzeugte Stromstärke proportional der Spannung und der Intensität der auffallenden Strahlung. Als Nachwirkung der Bestrahlung war immer noch eine Erhöhung der ursprünglichen Leitfähigkeit vorhanden, die aber geringer war als während der Bestrahlung und allmählich mit der Zeit wieder verschwand. Während der Bestrahlung traten Ermüdungserscheinungen auf. Durch Röntgenlicht künstlich blau gefärbtes Steinsalz verhielt sich hinsichtlich seiner gesteigerten Empfindlichkeit gegen weitere Lichtbestrahlung ganz so wie natürlich blau gefärbtes Steinsalz. Diese Eigenschaft der Röntgenstrahlen, Steinsalz für die Beeinflussung durch Licht empfänglich zu machen, kam nicht den sichtbaren und den ultravioletten Strahlen zu, sondern war für die Röntgenstrahlen charakteristisch. Weiterhin sind noch eine Reihe von Untersuchungen bei Selen auf seine Leitfähigkeitserhöhung hin angestellt worden. Auf diese alle einzugehen, würde zu weit führen. Bei Versuchen von L. Grebe[3]) an Schwefel wurde eine erhebliche Zunahme der Leitfähigkeit bei der Bestrahlung festgestellt. Es zeigte sich, daß die entstehende Stromstärke linear mit der angelegten Spannung anwächst. Die gleiche Abhängigkeit bestand auch für die Intensität der auffallenden Strahlung. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Leitfähigkeitszunahme von der Härte der Röntgenstrahlen hatte das Ergebnis, daß die Leitfähigkeit sich mit der Härte genau so ändert wie auch die Luftionisation. Aus diesem letzteren Resultat zieht Grebe den Schluß, daß ein innerer lichtelektrischer Effekt die Ursache der Leitfähigkeit ist.

Nicht zu vergessen sind ferner die Untersuchungen über die Leitfähigkeitszunahme bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Hierhin

[1]) A. Joffé, Ann. d. Phys. (4) **20**, 946, 1906.
[2]) W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1, 1921.
[3]) L. Grebe, ZS. f. Phys. **17**, 295, 1923.

gehören die Versuche, die Goldmann und Kalendyk[1]) an Schwefel angestellt haben. Die Leitfähigkeit stellte sich in der bestrahlten Schwefelschicht schnell ein, blieb konstant bei der Umkehrung der Feldrichtung und verschwand augenblicklich im Dunkeln. Der Effekt war in der feuchten Luft einige Male stärker als in der trockenen Luft; auch war er abhängig von der Temperatur. Vor allem aber kommen hier die Arbeiten von Gudden und Pohl[2]) in Betracht. Diese letzteren beschäftigen sich seit Jahren sehr eingehend mit dem lichtelektrischen Effekt bei verschiedenen Kristallen. Sie haben namentlich in ihren letzten Arbeiten gezeigt, daß die Erhöhung der Leitfähigkeit als innerer lichtelektrischer Effekt zu deuten ist. Es gelang ihnen, bei „reinen Kristallen" den lichtelektrischen Strom in zwei verschiedene Bestandteile zu zerlegen, einen primären Strom J_p und einen sekundären Strom J_s. Der Strom J_p setzt momentan ein, ist der auffallenden Lichtenergie proportional und kann bei Steigerung des elektrischen Feldes gesättigt werden. Bei dem sekundären Strom dagegen fanden sie weit verwickeltere Verhältnisse. Er bildet sich mit der Zeit langsam aus, befolgt keine einfachen Gesetze und ist wahrscheinlich elektrolytischer Natur. Wesentlich andere Erscheinungen fanden sie bei „unreinen Kristallen". Hier können die verschiedensten Abweichungen auftreten. Der lichtelektrische Strom läßt sich nicht in einen primären und einen sekundären Bestandteil zerlegen. Er nimmt zeitlich ab, wächst langsamer als die auffallende Lichtenergie und läßt sich bei wachsender Spannung gar nicht oder nur sehr schwer sättigen. Diese Abweichungen erklären sie alle durch die einzige Annahme, daß die den Kristall verunreinigenden Fremdatome die Weiterleitung der abgespaltenen Träger verhindern.

Während so die Erklärung der lichtelektrischen Erscheinungen bei Kristallen unter dem Einfluß von ultravioletten Strahlen durch die Arbeiten von Gudden und Pohl eine weitgehende Förderung erfahren hat, sind diese Erscheinungen bei sonstigen festen Isolatoren unter dem Einfluß der Röntgenstrahlen noch sehr wenig untersucht worden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist nun, die Erhöhung der Leitfähigkeit bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen an Schwefel, Paraffin, Hartgummi und Bernstein zu untersuchen.

---

[1]) Goldmann und Kalendyk, Ann. d. Phys. (4) **36**, 589, 1911.

[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **1**, 365, 1920; **2**, 181, 361, 1920; **3**, 123, 1920; **4**, 206, 1921; **5**, 176, 387, 1921; **6**, 248, 1921; **7**, 65, 1921; **16**, 170, 1923; **17**, 331, 1923; **21**, 1, 1924; Phys. ZS. **22**, 529, 1921; **23**, 417, 1922.

Zu diesem Zwecke wurden die Isolatoren bei verschiedener Strahlenhärte bestrahlt. Die Leitfähigkeitszunahme wurde zunächst untersucht in ihrer Abhängigkeit von der angelegten Spannung und von der Intensität der auffallenden Strahlen, dann wurde aber auch danach gefragt, wie sich die Leitfähigkeit bei verschiedener Strahlenhärte zur Luftionisation verhält.

Die Isolatoren waren in Kammern aus 0,5 mm dickem Aluminiumblech eingepackt. Im Innern hatten sie in der Mitte zwei ebenso dicke und 4×4 cm große Aluminiumelektroden, die sowohl untereinander als auch von der vorderen und hinteren Wand einen Abstand von 5 mm hatten. Von den Seitenwänden hatten sie einen Abstand von 10 mm. Von diesen Elektroden aus ging je ein 2 mm dicker Al-Draht nach außen, wo er noch auf eine Strecke von 7 cm hin mit je einem 0,5 mm dicken und 15 mm weiten Al-Rohr umgeben war. Das Ganze wurde dann mit Schwefel bzw. Paraffin ausgegossen.

Fig. 1.

Bei den Isolatoren, die sich nicht schmelzen ließen, bei Hartgummi und Bernstein, wurden die einzelnen Teile zunächst gefeilt und dann passend aufeinandergeschliffen. Außerdem wurde hierbei statt der Elektroden aus 0,5 mm Al-Blech Al-Folie von nur ungefähr 1,25 10^{-2} mm Dicke verwendet.

Senkrecht zur Fläche dieser Kammern und damit auch senkrecht zu den Elektroden fielen die Röntgenstrahlen auf. Als Strahlenquelle diente eine Lilienfeldröhre mit Wolframantikathode, die mit einer Radio-Silex-Apparatur der Firma Koch & Sterzel in Dresden betrieben wurde. Die Röhrenbelastung variierte zwischen 50 und 80 Kilovolt, während die Stärke des Röhrenstromes stets 6 Milliampere betrug. Voraussetzung für eine genaue Auswertung der Resultate ist einigermaßen homogene Strahlung bei den verschiedenen Härten. Um diese zu erhalten, wurde das Strahlgemisch mit Kupferfolie gefiltert. Die jeweilige Dicke des Filters wurde so bestimmt, daß die mit einer Luftionisationskammer für den Ionenstrom gemessenen Werte bei aufeinanderfolgendem Hinzufügen von stets gleichen Zusatzfiltern ebenfalls um einen bis auf 0,5 Proz. stets gleichen Betrag abnahmen.

Die Untersuchung der verschiedenen Isolatoren gestaltete sich nun folgendermaßen. Die Röntgenstrahlen durchsetzten zunächst die Homogenitätsfilter, traten aus einem in einer 4 mm dicken Bleiwand befindlichen 10×10 cm großen Fenster aus und gingen durch einen ebenso

weiten und 13,5 cm langen Bleikasten von derselben Wandstärke. Das Fenster konnte durch eine bleierne Falltür beliebig geöffnet und geschlossen werden. Am Ende des Bleikastens befand sich eine Bleiblende mit einer 4×4 cm großen Öffnung, vor der dann die Kammern so angebracht waren, daß sich dieser Öffnung die ebenso großen Elektroden der Kammer genau gegenüber befanden. Die Elektrode, die von der Strahlung zunächst durchsetzt wurde, stand durch einen 15 cm langen und 2 mm dicken Al-Draht und weiterhin bis auf eine Entfernung von insgesamt etwa 70 cm durch einen 1,2 mm dicken Eisendraht mit dem Faden eines Wulfschen Einfadenelektrometers in Verbindung. Die Entfernung des Elektrometers von der Kammer war so groß gewählt, um möglichst weit mit dem Meßinstrument von dem Bereich der Streustrahlung entfernt zu sein. Zum Schutze gegen Strahlung sowie auch gegen elektrostatische Einwirkungen stand das Elektrometer außerdem noch in einem geerdeten Bleikasten von 4 mm Wandstärke, aus dem nur das Mikroskop herausragte. Die Zuleitung der Elektrode zum Elektrometer war ebenfalls mit einem 2,5 mm dicken und 50 mm weiten geerdeten Bleirohr umgeben. Die zweite Elektrode der Kammer und das Gehäuse selbst waren zur Erde abgeleitet, desgleichen das Gehäuse und die beiden Schneiden des Elektrometers. Die Skale des Elektrometers wurde durch eine 4-Volt-Glühbirne erleuchtet. Das System Elektrometer—Kammerelektrode wurde mit einem Außenleiter des städtischen Dreileiterstromnetzes bis auf durchschnittlich 225 Volt aufgeladen. Der Selbstabfall des Elektrometers betrug, während die Apparatur in Betrieb war, nur einen Skalenstrich in mehr als 500 Sekunden. Die Kapazität des Elektrometers in Verbindung mit der jeweils zu untersuchenden Kammer wurde durch Vergleich mit einem in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Kondensator nach Gerdien[1]) bestimmt. Die Messung ging nun so vor sich, daß die Kammer bestrahlt und zu gleicher Zeit die Ablaufszeit des Elektrometers innerhalb bestimmter Skalenbereiche bestimmt wurde. Aus der Eichkurve ergab sich der zugehörige Spannungsabfall.

Nach jeder Messung wurde die Intensität der auffallenden Strahlung iontometrisch bestimmt. Dies geschah mit einer auf einem Grebeschen[2]) Elektrometer aufsitzenden Luftionisationskammer. Sie wurde an Stelle der Isolatorenkammer hinter dem Bleikasten aufgestellt; zugleich wurde die Blende gegen eine solche mit einer kreisrunden Öffnung von 6 mm

[1]) H. Gerdien, Phys. ZS. **5**, 294, 1904.
[2]) L. Grebe, ZS. f. Phys. **3**, 329, 1920.

Durchmesser ausgewechselt. Die Kammer bestand aus einem Holzkasten von 4 mm Wandstärke und hatte einen Inhalt von 16,0 . 7,5 . 10,3 cm^3. Außen war sie zum Schutz gegen elektrostatische Einwirkungen mit dünnem Kupferblech umgeben. Die Innenflächen der Kammer waren zur möglichsten Verminderung von Wandstrahlung mit einer ungefähr 1 mm dicken Paraffinschicht bestrichen, die dann wieder durch Bestreichen mit Graphit leitend gemacht wurde. An den beiden Kopfenden befand sich je ein Paraffinfenster, durch das die Strahlen ein- und austraten. Als Elektrode diente ein Al-Draht von 2 mm Dicke, der in Längsrichtung innerhalb der Kammer so angebracht war, daß er sich außerhalb des Strahlenganges befand. Durch eine bleiumgebene Schwefelisolation ging der Draht nach außen zu dem Elektrometer. Der Faden des Elektrometers und die Kammerelektrode wurden ebenfalls mit einem Außenleiter des städtischen Stromnetzes aufgeladen, während das Gehäuse des Elektrometers, die Graphitschicht sowie die Kupferbelegung der Kammer geerdet waren. Diese Kammer erfüllte alle Bedingungen, die Holthusen[1]) als notwendig für eine zuverlässige Bestimmung der ionisierenden Wirkung der Röntgenstrahlen an eine Ionisationskammer stellt. Die Ausmaße waren groß genug, so daß die von den Röntgenstrahlen primär ausgelösten Elektronen in ihrer überwiegenden Mehrheit die Wände der Kammer nicht erreichen konnten. Die Elektrode der Kammer war, wie oben erwähnt, ebenfalls außerhalb des Strahlenganges, so daß also nur die aus der Luft befreiten Elektronen für die Messung in Betracht kamen. Dann muß aber auch bei der angelegten Spannung Sättigungsstrom vorhanden sein, d. h. die Spannung muß hoch genug sein, damit alle durch die Strahlung erzeugten Ionen die Wände der Kammer erreichen können, ehe sie sich wieder vereinigen, so daß sie somit für die Messung nicht verloren gehen. Auch diese Forderung war erfüllt, wie durch besondere Messungen bei niedrigeren Spannungen festgestellt wurde. Bei sämtlichen Messungen mit der Ionisationskammer stand der Elektrometerfaden bei einer Spannung von im Mittel 225 Volt auf Skalenstrich 58 und blieb bei dieser Stellung ungefähr eine Viertelstunde lang stehen. Es wurde stets die Ablaufszeit für einen Elektrometerabfall vom 50. bis 40. Skalenstrich bestimmt, d. i. für einen Spannungsabfall von $196 - 172 = 24$ Volt.

Als erster Isolator wurde nochmals Schwefel untersucht. Eine Dunkelleitfähigkeit war nicht festzustellen trotz des geringen Selbst-

---

[1]) Holthusen, Fortschr. a. d. Gebiet der Röntgenstrahlen, **26**, 211, 1919/20. Holthusen und Becker, Ann. d. Phys. (4) **64**, 625, 1921.

abfalls des Elektrometers. Sie war also sicherlich kleiner als $10^{-16}\,\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Wurde die Schwefelkammer bestrahlt, so stellte sich die Leitfähigkeit momentan ein und nahm bei kurzen Belichtungszeiten einen stets reproduzierbaren Wert an. Mit Beendigung der Bestrahlung war auch sofort der Effekt zu Ende. Dieses letztere war aber auch nur der Fall nach kurzer Belichtungszeit, d. h. nach einer Bestrahlung von etwa 2 Min. War der Schwefel länger bestrahlt worden, so nahm zwar auch mit dem Aufhören der Bestrahlung die Leitfähigkeit erheblich ab, aber die Isolation hatte sich verschlechtert, die Dunkelleitfähigkeit war größer geworden. Man mußte dann je nach der Dauer der voraufgegangenen Bestrahlung eine Viertelstunde bis mehrere Stunden lang warten, bis der ursprüngliche Wert der Dunkelleitfähigkeit sich wieder eingestellt hatte. Eine weitere Folge einer zu langen Bestrahlung waren die sogenannten Ermüdungserscheinungen, die mitunter so stark waren, daß bei einer Feldstärke von etwa 120 Volt und einem Plattenabstand von 5 mm kaum noch eine Leitfähigkeitserhöhung bei der Bestrahlung festgestellt werden konnte. Aus diesen Gründen beziehen sich die Untersuchungen nur auf die Anfangswerte des Stromes. Für diese zeigte es sich, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Grebe[1]), daß der Strom mit der Spannung ungefähr linear anwächst. Es sind also noch keine Anzeichen für Sättigungsstrom vorhanden. Die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung zeigen Tabelle 1 und Fig. 2.

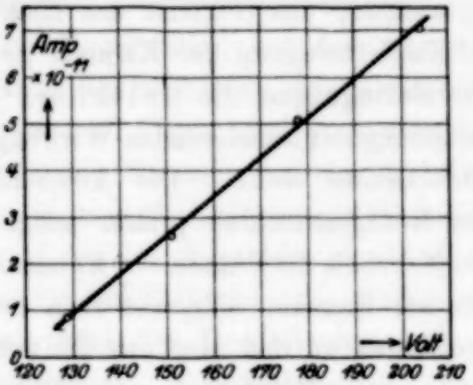


Fig. 2.

Die Angaben beziehen sich auf einen Röhrenabstand von 54,6 cm bei 80 Kilovolt und 6 Milliampere Belastung und Filterung mit 0,324 mm Kupfer. Unter Röhrenabstand ist verstanden die Entfernung des Fokus der Röhre von der ersten Elektrode der Kammer.

Es wurde sodann die Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Intensität der auffallenden Strahlen untersucht. Die verschiedenen Intensitäten erhielt man, indem der Abstand zwischen Kammer und Fokus der Röhre geändert wurde. Da der Brennfleck auf der Antikathode punktförmig angenommen werden kann, so darf zur Berechnung der

[1]) L. Grebe, ZS. f. Phys. **17**, 295, 1923.

Intensität das Quadratgesetz angewendet werden. Daß dies erlaubt war, zeigten jeweils hinterher angestellte iontometrische Messungen. Es wurde die Intensität bei der größten Entfernung gleich 1 gesetzt und die jeweilige Intensität in einer anderen Entfernung hierauf bezogen. Man fand so, daß die Leitfähigkeit auch der Intensität der auffallenden Strahlung proportional ist. Die Ergebnisse zeigen Tabelle 2 und Fig. 3.

Sie beziehen sich ebenfalls wieder auf 80 Kilovolt, 6 Milliampere und Filterung mit 0,324 mm Kupfer.

Von Interesse ist weiter die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Härte der verwendeten Röntgenstrahlen. Um diese Abhängigkeit näher zu untersuchen, wurde die Röntgenröhre mit verschiedenen Spannungen betrieben. Außer der oben beschriebenen Schwefelkammer wurde noch eine zweite bestrahlt, bei der der Abstand der Elektroden gegeneinander und von den Wänden 1 cm betrug, also doppelt so groß war, während die sonstigen Ausmaße dieselben blieben. Der Röhrenabstand betrug infolgedessen in diesem Falle 55,2 cm. Hinterher wurde dann wiederum die Intensität der Röntgenstrahlung iontometrisch bestimmt. Hierbei betrug der Abstand Fokus der Röhre—Mitte der Luftionisationskammer 62 cm. Während der Bestrahlung der Schwefelkammern wurde an dem Wulfschen Elektrometer die Ablaufszeit über einen Spannungsabfall von Skalenteil 40 — 35, d. i. von 220 — 189 Volt = 31 Volt bestimmt. Die Resultate finden sich in Tabelle 3. Zu den ebenfalls in der Tabelle enthaltenen relativen Werten für die Erhöhung der Leitfähigkeit gelangt man auf folgendem Wege. Aus dem Spannungsabfall, der Kapazität des Systems Elektrometer—Kammer und der zugehörigen Ablaufszeit läßt sich die Stärke des in der Schwefelkammer erzeugten Stromes berechnen. Dieser so erhaltene Wert für die Stromstärke bezieht sich auf eine mittlere Spannung von $\frac{220 + 189}{2} = 204{,}5$ Volt, und es ist $i = \frac{204{,}5}{w}$, wenn wir die Widerstandsgröße w so einführen, als ob das Ohmsche Gesetz Gültigkeit hätte. Dividiere ich durch diesen Betrag, so erhalte ich $i_1 = l/w$. Andererseits ist der Widerstand eines Leiters $w = w_S \cdot l/q$, wo w der spezifische Widerstand, l seine Länge und q sein Querschnitt ist. Somit

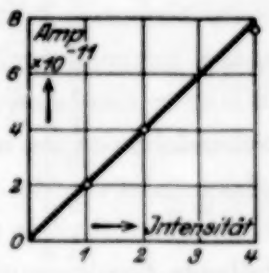


Fig. 3.

$$w_S = \frac{w \cdot q}{l}.$$

Für die Leitfähigkeit als den reziproken Wert des Widerstandes erhalte ich dann, wenn ich $l/w = i_1$ einsetze:

$$\sigma = \frac{1}{w_S} = \frac{1}{w} \cdot \frac{l}{q} = i_1 \cdot \frac{l}{q}.$$

Berechnet man bei den verschiedenen Spannungen die Leitfähigkeit unter der Annahme gleicher auffallender Intensität, so erhält man die letzte Kolumne in Tabelle 3, die in diesem Falle unter der speziellen Annahme berechnet ist, daß die die Intensität bestimmenden Ablaufszeiten bei allen Strahlenhärten 28 Sekunden betragen. Man ersieht hieraus, daß die Leitfähigkeit für diese Strahlungen der Größenordnung nach 10000-mal größer ist als die Dunkelleitfähigkeit. Die bei beiden Schwefelkammern berechneten Werte für die Leitfähigkeit stimmen gut überein. Dies veranschaulicht Fig. 4, die zugleich zeigt, daß die Leitfähigkeit nach kürzeren Wellenlängen hin linear ansteigt, wenn gleiche Luftionisation zugrunde gelegt wird.

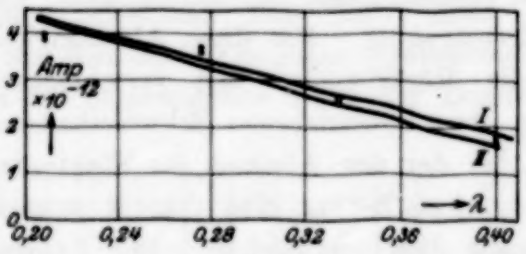


Fig. 4.

Für eine einwandfreie Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Schwefelionisation und Luftionisation ist die Bezugnahme der Ionisation auf gleiche absorbierte Strahlenmengen in Luft und in Schwefel Voraussetzung. Es wurde deshalb in diesem Falle für spezielle Annahme, daß die gesamte auffallende Energie sowohl im Schwefel als auch in der Luft absorbiert sei, das Verhältnis des pro Kubikzentimeter Schwefel erzeugten Stromes zu der pro Kubikzentimeter Luft erzeugten Ionisation berechnet. Die Ausführung dieser Aufgabe verlangt die genaue Kenntnis der Absorptionskoeffizienten des Schwefels sowie der übrigen untersuchten Dielektrika und der Luft. Darin sind nun zwei nicht geringe Schwierigkeiten für die Berechnung begründet. Zunächst mußten die Absorptionskoeffizienten für die einzelnen Isolatoren bei den verschiedenen Strahlungen durch iontometrische Abschwächungsmessungen experimentell bestimmt werden. Hierbei wurde das absorbierende Material in Plattenform zwischen zwei Blenden mit kreisrundem Ausschnitt von 6 mm Durchmesser gebracht, von denen die eine, wie schon oben erwähnt, am Ende des Bleikastens sich befand und die andere bei dieser Messung noch vor der Ionisationskammer hing, so daß die Öffnungen der beiden Blenden sich genau einander gegenüber befanden. Aus J_0 und J, der Intensität der Strahlung vor und nach dem

Tabelle 1.

Volt	128,5	151	178	204
Ampere 10^{-11}	0,84	2,62	5,04	7,05

Tabelle 2.

Intensität	1	2,01	4
Ampere . 10^{-11}	2,05	4,04	7,58

Tabelle 3.

Röhrenspannung in kV eff.	Mittlere Wellenlänge in Å.-E.	Dicke des Cu-Filters in cm	t für Luftkammer	t für Kammer I ($C = 42$ cm)	t für Kammer II ($C = 37{,}5$ cm)	Stromstärke $i_S \cdot 10^{-11}$ für		Leitfähigkeit $\sigma \cdot 10^{-12}$ für		Leitfähigkeit (umgerech.) $\sigma \cdot 10^{-12}$ für	
						Kammer I	Kammer II	Kammer I	Kammer II	Kammer I	Kammer II
50	0,401	0,0075	28	38	74	3,807	1,745	1,745	1,600	1,745	1,600
60	0,334	0,015	33	30	56	4,823	2,307	2,211	2,115	2,60	2,50
70	0,276	0,025	33	21,2	38,5	6,88	3,355	3,158	3,076	3,722	3,625
80	0,209	0,0325	28	17	30,5	8,51	4,235	3,901	3,883	3,901	3,883

Tabelle 4.

Mittlere Wellenlänge in Å.-E.	S/ϱ (Compton)	Schwefel			Hartgummi			Paraffin			Bernstein		
		μ	$\frac{S}{(\varrho = 2)}$	$\bar{\mu}$	μ	$\frac{S}{(\varrho = 1{,}17)}$	$\bar{\mu}$	μ	$\frac{S}{(\varrho = 0{,}9)}$	$\bar{\mu}$	μ	$\frac{S}{(\varrho = 1{,}02)}$	$\bar{\mu}$
0,401	0,18	2,4	0,36	2,04	0,831	0,210	0,621	0,241	0,162	0,079	0,255	0,183	0,071
0,334	0,175	1,704	0,35	1,354	0,590	0,204	0,385	0,208	0,157	0,050	0,223	0,177	0,045
0,276	0,17	1,356	0,34	1,016	0,415	0,198	0,217	0,181	0,153	0,028	0,196	0,173	0,023
0,209	0,16	0,81	0,32	0,49	0,271	0,163	0,108	0,157	0,144	0,013			

Tabelle 5.

Mittlere Wellenlänge in Å.-E.	S/ϱ (Compton)	Aus der Wasserabsorption berechnet			Aus d. λ^3-Gesetz berechnet	
		μ/ϱ	$\bar{\mu}/\varrho$	$\varrho = \frac{\bar{\mu}}{0{,}001213}$	$\bar{\mu}/\varrho$	$\bar{\mu}$
0,401	0,18	0,350	0,170	$2{,}062 \cdot 10^{-4}$	0,165	$2{,}01 \cdot 10^{-4}$
0,334	0,175	0,284	0,109	1,322	0,098	1,189
0,276	0,17	0,242	0,072	0,873	0,055	0,667
0,209	0,16	0,203	0,043	0,521	0,023	0,279

Durchgang durch die absorbierende Schicht, sowie der Dicke der Schicht d wurde nach der Gleichung

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu d}$$

der Gesamtabsorptionskoeffizient für die einzelnen Strahlungen bestimmt. So gelang es nach einer Reihe von Einzelmessungen, bei Schwefel und und Hartgummi den Absorptionskoeffizienten bis auf 2 Proz. genau, bei den übrigen Isolatoren aber wegen ihrer teilweise sehr geringen Absorption nur bis auf 2 bis 4 Proz. genau zu bestimmen. Eine größere Genauigkeit ist auch wegen der Inkonstanz der Röhre nicht möglich. Damit ist aber erst der Gesamtschwächungskoeffizient bekannt, während für die Berechnungen die Kenntnis der wahren Absorptionskoeffizienten erforderlich ist. Diesen erhält man nun, indem man von dem Gesamtabsorptionskoeffizienten den nach der Comptonschen[1]) Theorie der Streuung berechneten Streukoeffizienten abzieht (Tabelle 4).

Die zweite Schwierigkeit liegt in der Unsicherheit der Absorptionskoeffizienten für Luft. Für den hier in Betracht kommenden Wellenlängenbereich liegen keine direkten Messungen vor. Es gibt nun zwei Möglichkeiten, diese Größen zu bestimmen. Richtmeyer[2]) und Hewlett[3]) haben für Wasser die Gesamtabsorptionskoeffizienten bestimmt. Diese liefern nach Abzug der wie oben berechneten Streukoeffizienten für die wahren Absorptionskoeffizienten der Luft Werte, die im langwelligen Gebiet sehr gut mit den für Luft gefundenen übereinstimmen. Eine zweite Möglichkeit wäre die, man berechnet aus der Absorption der Komponenten der Luft den Gesamtabsorptionskoeffizienten. So ist z. B. Küstner[4]) verfahren. Man macht hierbei die Annahme, daß wie im langwelligen, so auch im kurzwelligen Gebiet der Streukoeffizient stets konstant und der wahre Absorptionskoeffizient proportional der 3. Potenz der Wellenlänge ist. Daß diese Annahme jedoch für die kurzen Wellen Bedenken hat, ist schon verschiedentlich auseinandergesetzt worden, z. B. bei Kriegesmann[5]). Berechnet man nun nach beiden Methoden die wahren Absorptionskoeffizienten für Luft, so erhält man im langwelligen Gebiet ziemlich die gleichen Werte, während sie im kurzwelligen Gebiet sehr voneinander abweichen (Tabelle 5). Die Unsicherheit der Werte macht

---

[1]) Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

[2]) Richtmeyer, Phys. Rev. **18**, 13, 1921, entnommen aus Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik, Berlin 1923.

[3]) Hewlett, ebenda, entnommen aus Roth-Scheel.

[4]) H. Küstner, Strahlentherapie **17**, 1, 1924; ZS. f. Phys. **27**, 124, 1924.

[5]) L. Kriegesmann, ZS. f. Phys. **32**, 542, 1925.

sich bei den folgenden Berechnungen deutlich bemerkbar, da sie nach den beiden Methoden der Berechnung recht verschiedene Resultate liefern. Unter der Annahme, daß die gesamte auf 1 qcm auffallende Energie in 1 ccm Schwefel vollständig absorbiert ist, ergibt sich für die Größe des dadurch pro Kubikzentimeter erzeugten Stromes

$$J_S = \frac{C.(V_2 - V_1)}{v.t.9.10^{11}.\frac{\bar{\mu}}{\mu}(1-e^{-\mu})} = \frac{i_S/v}{\frac{\bar{\mu}}{\mu}(1-e^{-\mu})},$$

wo bedeuten

C die Kapazität des Systems Elektrometer-Kammer I = 42 cm,

$V_2 - V_1$ in Volt den Spannungsabfall in der Kammer unter dem Einfluß der Bestrahlung,

v das durchstrahlte Volumen der Kammer = 16,32 ccm,

t in Sekunden die Ablaufszeit des Elektrometers,

$\bar{\mu}$ den wahren Absorptionskoeffizienten des Schwefels,

μ den Gesamtabsorptionskoeffizienten des Schwefels,

i_S die Stärke des in Wirklichkeit erzeugten Stromes (berechnet aus den Angaben für Kammer I in Tabelle 3).

Dieselben Überlegungen stelle ich an zur Bestimmung der bei derselben Strahlung und bei vollständiger Absorption pro Kubikzentimeter Luft erzeugten Ionisation. Doch ist hier noch einiges weitere zu berücksichtigen. Zunächst sind die Ionisationsmessungen, wie bereits erwähnt, bei einem größeren Fokusabstand — bei 62 cm statt bei 54,6 cm — ausgeführt worden als die Messungen zur Bestimmung der Stromstärke i_S beim Schwefel. Die in Tabelle 3 enthaltenen Ablaufszeiten für die Luftionisationskammer sind also zunächst nach dem Quadratgesetz auf diese Entfernung umzurechnen. Sie seien t_1. Dann ist aber auch noch von dieser iontometrisch gemessenen Intensität der in der 0,05 cm dicken Al-Wand und in der ebenso dicken ersten Al-Elektrode absorbierte Anteil abzuziehen. Hierbei ist folgendes zu bedenken. Die Strahlung durchsetzt zunächst die erste Al-Wand, geht dann durch eine 0,5 cm dicke Isolatorschicht, durchsetzt sodann die erste Al-Elektrode und geht zuletzt noch einmal durch eine 0,5 cm dicke Isolatorschicht. Um die für die ganze absorbierende Schicht — also für 1 cm — wirklich in Betracht kommende auffallende Intensität pro Quadratzentimeter zu erhalten, muß man somit, um die Rechnung nicht allzu kompliziert werden zu lassen, setzen

$$t_m = \frac{t_1^{0,05} + t_1^{0,1}}{2},$$

wobei $t_1^{0,05}$ und $t_1^{0,1}$ die Ablaufszeiten sind, die sich für die Intensität ergeben würden nach dem Durchgang durch die 0,05 cm dicke Al-Wand bzw. durch diese und die 0,05 cm dicke Al-Elektrode. Man erhält so in dem Wert t_m die „theoretische" Ablaufszeit, die für die weitere Berechnung der pro Kubikzentimeter Luft erzeugten Ionisation in Betracht kommt. Für diese hat man dann unter der Annahme vollständiger Absorption die Gleichung

$$J_L = \frac{C.(V_2 - V_1)}{v.t.9.10^{11}.\frac{\bar{\mu}_1}{\mu_1}(1 - e^{-\mu_1})} = \frac{i_L}{\frac{\bar{\mu}_1}{\mu_1}(1 - [1 - \mu_1 + \mu_1^2 - \dots])} = \frac{i_L}{\bar{\mu}_1}$$

wenn bedeuten

C die Kapazität des Systems Elektrometer—Ionisationskammer,

$V_2 - V_1$ in Volt den Spannungsabfall der Kammer unter dem Einfluß der Bestrahlung,

v das durchstrahlte Luftvolumen der Kammer = 5,97 ccm,

t in Sekunden die „theoretische" Ablaufszeit des Elektrometers,

$\bar{\mu}_1$ den wahren Absorptionskoeffizienten der Luft,

μ_1 den Gesamtabsorptionskoeffizienten der Luft,

i_L die in Wirklichkeit pro Kubikzentimeter Luft gemessene Ionisation.

Bilde ich nun für die verschiedenen Röhrenspannungen das Verhältnis

$$\frac{J_S}{J_L} = \frac{i_S/v \cdot \bar{\mu}_1}{i_L \cdot \frac{\bar{\mu}}{\mu}(1 - e^{-\mu})},$$

so erhalte ich die Werte der Tabelle 6. Die graphische Darstellung zeigt Fig. 5. Man sieht, daß dieses Verhältnis für alle Strahlenhärten ungefähr konstant ist, d. h. daß die Leitfähigkeit sich mit der Härte fast ebenso ändert wie die Luftionisation, wenn man die aus den Richtmeyerschen Wasserwerten errechneten Absorptionskoeffizienten für Luft zugrunde legt (unter I dargestellt). Ganz andere Resultate erhält man bei Benutzung der Küstnerschen Absorptionskoeffizienten. Dies zeigen ebenfalls Tabelle 6 und Fig. 5, und zwar unter II.

Zuletzt sei noch auf einige weitere bei der Untersuchung des Schwefels gemachten Beobachtungen hingewiesen. Beim Umpolen des Aufladestromes stellen sich zunächst kürzere Ablaufszeiten ein, die sich aber allmählich wieder dem ursprünglichen Wert näherten. Mit steigender Temperatur wurde die Leitfähigkeitszunahme durch Bestrahlung erhöht. Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurde die mit einer Gummimembran wasserdicht umgebene Schwefelkammer in einen ungefähr

$14 \times 10 \times 7$ ccm großen Holzkasten von 6 mm Wandstärke eingebaut. In den Holzkasten wurde Wasserdampf eingeleitet. Die Temperatur konnte an einem aus dem Kasten herausragenden Thermometer abgelesen werden. Eine kleine Öffnung im Boden des Kastens gestattete den Abfluß des kondensierten Wassers. Die Dunkelleitfähigkeit nahm infolge der Temperatursteigerung ständig zu, bis sich schließlich wieder ein konstanter Wert einstellte. Im Innern des Holzkastens war nochmals eine Bleiblende so angebracht, daß bei einer Bestrahlung der Kammer nur die 4×4 cm große Schwefelschicht von der Strahlung getroffen wurde. Es wurde dann die Kammer bestrahlt, wobei sich nach Abzug der Dunkelleitfähigkeit für die durch die Bestrahlung erzeugte Leitfähigkeit eine Ablaufszeit ergab, die ungefähr die Hälfte der Ablaufszeit betrug, die man vorher unter denselben Versuchsbedingungen bei Zimmertemperatur erhalten hatte. Dies besagt, daß die Erhöhung der Leitfähigkeit bei 100° etwa doppelt so groß ist wie bei 18°. Diese Versuche wurden ausgeführt bei einem Fokusabstand von 60 cm und einer Strahlung, die bei einer Röhrenspannung von 70 Kilovolt und 6 Milliampere Belastung mit 0,025 cm Kupfer gefiltert wurde. Die an den Schwefelkondensator angelegte Spannung betrug 370 Volt. Dieser so gefundene höhere Wert für die Leitfähigkeitszunahme ist lediglich auf den Einfluß der Temperatur zurückzuführen. Es ist nicht etwa dabei der Schwefel aus der rhombischen in die monokline Form übergegangen und dann diesem Übergang der Effekt zuzuschreiben; denn wollte man rhombischen Schwefel durch Erhitzen auf 100° in monoklinen verwandeln, so hätte man dazu einige Tage nötig. Daß der monokline Schwefel sich hinsichtlich seiner Leitfähigkeitszunahme genau so verhält wie der rhombische, wurde positiv dadurch nachgewiesen, daß die Bestrahlung einer frisch gegossenen Kammer, bei der sich der Schwefel zweifellos in der monoklinen Form befand, denselben Wert für die Leitfähigkeitszunahme ergab, wie die einer alten Kammer aus rhombischem Schwefel.

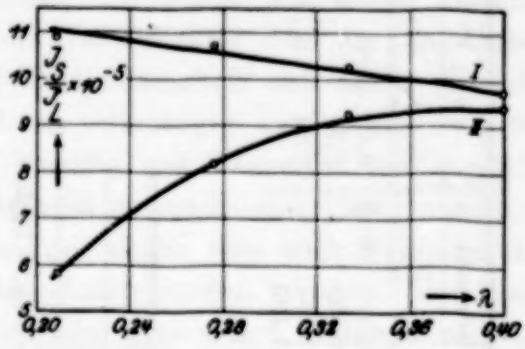


Fig. 5.

Als weitere Dielektrika wurden nun Paraffin, Hartgummi und Bernstein auf dieselbe Art und Weise untersucht. Wegen der formal gleichen Ergebnisse sollen diese nun im folgenden zusammen behandelt werden.

Tabelle 6.

Mittlere Wellenlänge in Å.-E.	Dicke des Cu-Filters in cm	J_S/J_L für Schwefel		J_P/J_L für Paraffin		J_H/J_L für Hartgummi		J_B/J_L für Bernstein	
		I	II	I	II	I	II	I	II
0,401	0,0075	$9{,}713 \cdot 10^{-5}$	$9{,}428 \cdot 10^{-5}$	$10{,}38 \cdot 10^{-5}$	$9{,}85 \cdot 10^{-5}$	$0{,}75 \cdot 10^{-5}$	$0{,}728 \cdot 10^{-5}$	$3{,}46 \cdot 10^{-5}$	$3{,}365 \cdot 10^{-5}$
0,334	0,015	10,25	9,217	15,9	14,28	0,926	0,833	6,77	6,085
0,276	0,025	10,69	8,167	26,02	19,87	1,528	1,167	15,95	12,18
0,209	0,033	10,87	5,815	38,25	20,46	2,302	1,230		

Tabelle 7.

	Schwefel		Paraffin		Hartgummi		Bernstein	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Kapazität in cm	42	37,5	32,20	26,70	35,95	29,85	34,85	27,65
Ablaufszeit in Sek. . . .	21,2	38,5	120,30	65,68	321,70	178,20	250,60	141,70

Tabelle 8.

Mittlere Wellenlänge in Å.-E.	Dicke des Cu-Filters in cm	Paraffin			Hartgummi			Bernstein		
		Ablaufszeiten		i_P/v	Ablaufszeiten		i_H/v	Ablaufszeiten		i_B/v
		I	II		I	II		I	II	
0,401	0,0075	26	96	$2{,}398 \cdot 10^{-13}$	16	138	$1{,}872 \cdot 10^{-13}$	11,8	142	$1{,}754 \cdot 10^{-13}$
0,334	0,015	35	75	3,069	17	105	2,461	15,5	90	2,768
0,276	0,025	36	53	4,343	18,8	74	3,491	15	46	5,416
0,209	0,033	30	37	6,221	14,3	41	6,301			

I: Luftkammer, II: Isolatorkammer.

Eine Dunkelleitfähigkeit war bei allen nicht festzustellen. Sie war also sicherlich kleiner als $10^{-16}\,\text{Ohm}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$. Auch stellten sich durch längere Bestrahlung keine Nachwirkungen ein, wie Ermüdungserscheinungen und Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit. Es wurde nun wieder zunächst gefragt nach der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der angelegten Spannung. Hier ergab sich, daß die Leitfähigkeit sich schon von sehr niedriger Spannung an als von dieser unabhängig erwies, und zwar für Hartgummi von 50 Volt an, für Paraffin und Bernstein von ungefähr 35 Volt an. Von diesen Spannungen an ist somit schon Sättigungsstrom vorhanden (Fig. 6). Ganz einwandfrei zeigten dies auch Versuche, die wie bei Schwefel mit Kammern ausgeführt wurden, bei denen die wirksame Isolatorschicht doppelt so dick, also 2 cm war. Während man bei

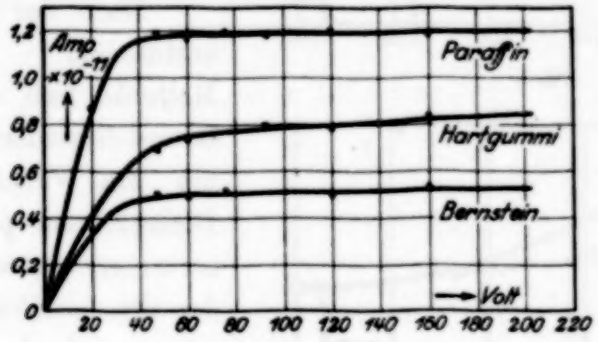


Fig. 6.

Schwefel mit dieser zweiten Kammer fast die doppelte Ablaufszeit bei der Bestrahlung erhielt, wurde bei diesen Isolatoren ungefähr die halbe Ablaufszeit erhalten (Tabelle 7). Die Angaben dieser Tabelle sowie die der Figur beziehen sich auf einen Röhrenabstand von 54,6 bzw. 55,2 cm und auf 6 Milliampere Belastung bei einer Röhrenspannung von 70 Kilovolt und Filterung mit 0,025 cm Kupfer. Die Ablaufszeiten beziehen sich unter Annahme gleicher auffallender Intensität auf einen Spannungsabfall von $204 - 178 = 26$ Volt. Auf Grund dieser Ergebnisse kann man also nicht mehr von einer Leitfähigkeit reden, sondern man spricht in diesem Falle genau wie bei Luft von pro Kubikzentimeter erzeugter Ionisation. Zugleich ersieht man aus dieser Tabelle, daß als Isolationsmedien, die der Röntgenstrahlung ausgesetzt sind, am besten Paraffin, Hartgummi und Bernstein benutzt werden, während Schwefel weniger dazu geeignet ist, wenn er nicht vor Strahlung geschützt wird. Während außerdem mit abnehmender Schichtdicke beim Schwefel der durch die Bestrahlung verursachte Isolationsfehler sich vergrößert, nimmt er bei den anderen hier

besprochenen Isolatoren ab, sowie die anliegende Spannung die Sättigungsspannung übersteigt. Die Untersuchung der Beziehung der Ionisation zur Intensität der auffallenden Strahlen ergab genau wie bei Schwefel, so auch hier überall eine lineare Abhängigkeit. Die Abhängigkeit der pro Kubikzentimeter erzeugten Ionisation von der Strahlenhärte zeigt Tabelle 8. Hierbei sowie bei den folgenden Untersuchungen wurden stets die Ablaufszeiten für einen Spannungabfall von 10,5 Volt bestimmt, d. i. vom 40. bis 38. Skalenstrich.

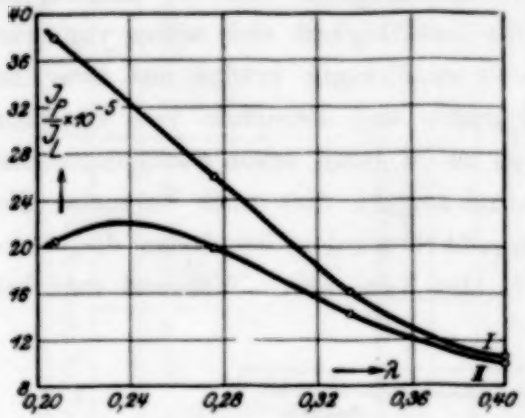


Fig. 7.

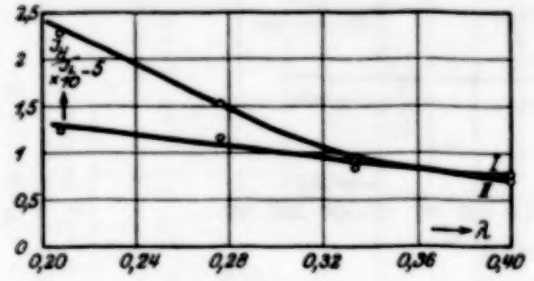


Fig. 8.

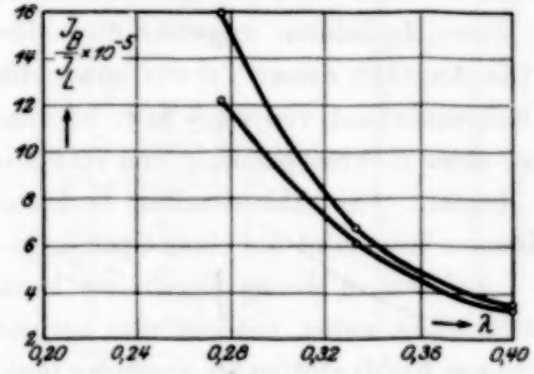


Fig. 9.

Nach der beim Schwefel ausführlich beschriebenen Methode ließ sich dann auf Grund dieser Ergebnisse weiterhin das Verhältnis der im Dielektrikum pro Kubikzentimeter erzeugten Ionisation zu der pro Kubikzentimeter Luft erzeugten Ionisation berechnen. Hierzu ist nur noch zu bemerken, daß bei Hartgummi und Bernstein in der Gleichung auf S. 29 direkt $t_m = t_1^{0,05}$ gesetzt werden kann, da bei diesen Dielektrika, wie schon oben erwähnt, die Elektrode aus Al-Folie von nur etwa $1{,}25 \cdot 10^{-2}$ mm Dicke bestand, so daß die Absorption in dieser Elektrode vernachlässigt werden kann. Man erhält so die Werte der Tabelle 6, wieder unter Benutzung beider Absorptionskoeffizienten für Luft. Die graphischen Darstellungen zeigen für Paraffin, Hartgummi und Bernstein die Figuren 7, 8 und 9.

Man ersieht hieraus, daß das Verhältnis der bei den einzelnen Dielektrika erzeugten Ionisationen zur Luftionisation mit kürzerer Wellenlänge

mehr oder weniger stark ansteigt; erstere wächst also mit steigender Strahlenhärte stärker als die Luftionisation.

Beim Umpolen der Spannung erwies sich die Ionisation bei allen Isolatoren als völlig unabhängig von der Richtung des Aufladestromes, was in der Gleichheit der Ablaufszeiten zum Ausdruck kam.

Die vorliegende Arbeit wurde im Röntgenforschungsinstitut der Universität Bonn ausgeführt. Die Anregung zu dieser Arbeit erhielt ich von Herrn Prof. Dr. L. Grebe, dem ich an dieser Stelle hierfür, sowie für die mannigfache Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen ehrerbietigsten Dank ausspreche.

Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen.

Von **H. G. Grimm** in Würzburg und **A. Sommerfeld** in München.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. November 1925.)

§ 1. Spektroskopisch ist der Abschluß einer Untergruppe des periodischen Systems (im Stonerschen Sinne) durch die Quantenzahl $j = 0$ des Grundterms gekennzeichnet; auch für die dem Abschluß unmittelbar folgenden oder vorangehenden Elemente läßt sich der j-Wert aus der Systematik des periodischen Systems a priori bestimmen. Die diese Sätze bestätigenden spektroskopischen Tatsachen werden ergänzt. Das verschiedene spektroskopische und chemische Verhalten von Ag einerseits, Cu und Au andererseits wird durch den spektroskopischen Charakter des Grundterms der vorhergehenden Elemente erklärt. Eine Ergänzung der Russel-Saundersschen Termbezeichnung wird vorgeschlagen. § 2. Nicht nur die Achter- und Achtzehnerschalen, sondern auch die „Zweier-" und „Viererschale" (Abschluß der Gruppen n_{11} und n_{21}) werden chemisch angestrebt. Die Zweierschale tritt bei den (zum Teil polar gebauten) Verbindungen der Elemente der sogenannten Nebenreihen hervor; das ausschließliche Auftreten des Diamant- und Wurzittypus bei den Nachbarn von C, Si, Ge, Sn, Pb wird dahin gedeutet, daß die im Diamanten auftretende Elektronen-Konfiguration auch bei Verbindungen wie AlN, BeO, ZnS usw. angestrebt wird. § 3. Energetische Überlegungen lassen zahlenmäßig an mehreren Beispielen erkennen, daß das Zustandekommen polarer oder nichtpolarer Bindungsart vom Energieinhalt der Verbindungen abhängt.

§ 1. Spektroskopisches über abgeschlossenen Schalen. Wie bekannt, stützt sich die Stonersche bzw. Main-Smithsche Gruppeneinteilung der Atomschalen auf die Systematik der Röntgenspektren. Es ist aber bereits bei einer früheren Gelegenheit[1]) gezeigt worden, daß auch die Spektroskopie des sichtbaren Gebiets mit dieser Gruppeneinteilung im Einklang ist und von ihr Nutzen ziehen kann. Hier sollen die früheren Ergebnisse wiedergegeben, und in verschiedenen Punkten erweitert werden.

Zu dem Zwecke ist es nötig, zunächst über einige inzwischen erschienene Untersuchungen zu sprechen, welche die bisherige Klassifikation der spektroskopischen Terme in ein neues Licht setzen.

1. k- und l-Klassifikation der Terme. Zunächst haben Russell und Saunders[2]) in ihrer großen Arbeit über die alkalischen Erden gezeigt, daß für eine sachgemäße Beschreibung der Terme und ihrer Kom-

[1]) A. Sommerfeld, Phys. ZS. **26**, 70, 1925; im folgenden mit l. c. zitiert.
[2]) H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.

binationen nicht nur das Leuchtelektron, sondern beide Valenzelektronen dieser Elemente zu betrachten sind. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Goudsmit[1]) bei der Untersuchung des Neonspektrums, indem er ein von Pauli[2]) angegebenes Verfahren erweiterte. In allgemeinster Form tritt derselbe Gedanke bei Heisenberg[3]) auf. Heisenberg unterscheidet die k-Klassifikation der Terme (k = Azimutalquantum des Leuchtelektrons) von der l-Klassifikation (l = Maß für den resultierenden Azimutalimpuls der äußeren, nicht in eine abgeschlossene Schale eingebauten Elektronen). Die k-Klassifikation ist für die Serienzusammenhänge und für die Beziehungen zum periodischen System, die l-Klassifikation für die Multiplettforschung, die Zeemaneffekte und die Auswahlregeln maßgebend. Die Klassifikation der Terme in bezug auf k und l fällt nur bei den einfachsten Spektren („erster Stufe") zusammen. Da die komplexen Spektren (Mn, Cr, Fe usw.) auf dem Wege der Multiplettforschung entwirrt sind, entspricht die hier gefundene Termordnung der l-Klassifikation. Eine Ausnahme macht unter den komplizierten Spektren dasjenige von Neon, welches bekanntlich von Paschen auf Grund seiner Serienzusammenhänge geordnet ist. Die Paschensche Ordnung und Bezeichnung der Neonterme entspricht daher der k-Klassifikation. Die k-Ordnung der übrigen komplexen Spektren ist zuerst von Hund[4]) mit Erfolg in Angriff genommen worden. Hierbei lösten sich gewisse scheinbare Widersprüche zwischen der Bohrschen Systematik des periodischen Systems und den Ergebnissen der Multiplettforschung, betreffend den Charakter des Grundterms. Ausdrücklich sei festgestellt, daß die in der zitierten früheren Arbeit gezogenen Schlüsse, soweit sie sich auf den Schalenabschluß und die Quantenzahl j beziehen, von der Zweideutigkeit der k- bzw. l-Klassifikation unberührt bleiben.

2. Zur Frage der Termbezeichnung. Bei diesem kritischen Zustand des Termproblems ist eine konsequente und nach Möglichkeit eindeutige Bezeichnungsweise der Terme unerläßlich. Zweifellos empfiehlt sich die von den amerikanischen Spektroskopikern vorgeschlagene Bezeichnungsweise, welche die Buchstaben $S\,P\,D\,F\ldots$ zur Kennzeichnung der l-Werte[5]) benutzt, die Termmultiplizität r und die Quantenzahl j als

[1]) G. Goudsmit, ZS. f. Phys. **32**, 794, 1925.
[2]) W. Pauli, ebenda **31**, 765, 1925.
[3]) W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925.
[4]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.
[5]) Russell und Saunders nennen allerdings k, was wir nach Heisenberg mit l bezeichnen. Hinsichtlich der Normierung des l sei bemerkt, daß wir im Gegensatz zu Heisenberg l ganzzahlig schreiben, und zwar $l = 0$ für den S-

oberen und unteren Index beifügt, und die Hauptquantenzahl n, sei es im konventionellen oder rationellen (Bohrschen) Sinne gerechnet, voranstellt. Wir ergänzen sie dahin, daß wir das Azimutalquantum k des Leuchtelektrons dem n als Index anhängen. Hierdurch wird die bereits eingebürgerte Bezeichnung des Bahntypus n_k beibehalten und zum sichtbaren Ausdruck gebracht. Das allgemeine Symbol z. B. eines P-Terms ($l = 1$ lautet demnach

$$n_k{}^r P_j.$$

Der Index k kann fortfallen, wenn er (wie bei Termen erster Stufe) mit l übereinstimmt. Natürlich ist das Azimutalquantum k nur dann eindeutig bestimmt, wenn in der Gesamtkonfiguration ein Elektron als Leuchtelektron hervorgehoben ist, was bei den tiefer liegenden Termen im allgemeinen nicht der Fall sein wird. Zur wirklich eindeutigen Charakterisierung des Terms müßte eigentlich auch der Aufbau des Atomrumpfes in der Termbezeichnung zum Ausdruck kommen, was in erschöpfender Weise nur dadurch geschehen könnte, daß auch für jedes Elektron des Atomrumpfes sein Bahntypus n_k angegeben würde. Da dies in einem zusammenfassenden Termsymbol unmöglich ist, muß man sich nach dem Vorschlag von Russell und Saunders damit begnügen, die Beschaffenheit des Atomrumpfes durch ein an dem Termsymbol anzubringendes Merkmal anzudeuten (ungestrichene, gestrichene, zweigestrichene Terme).

3. Die Grundbahn für jede abgeschlossene Schale entspricht einem Term mit $j = 0$. Man deutet bekanntlich die Quantenzahl j als gesamtes Impulsmoment des Atoms, so daß in der Reihenfolge $k\ l\ j$ ein schrittweiser Übergang vom einzelnen Leuchtelektron über die Gruppe der Valenzelektronen bis zum ganzen Atom stattfindet. In dem vorstehenden Satze behaupten wir daher, daß zu jeder abgeschlossenen Untergruppe des periodischen Systems ein resultierendes Impulsmoment Null des ganzen Atoms gehört, daß also gegenseitiger Ausgleich der

---

Term, $l = 1$ für den P-Term, $l = 2$ für den D-Term usw. l stimmt dann genau mit dem früher (z. B. Atombau, 4. Aufl., 8. Kap.) definierten j_a überein. Dementsprechend gilt bei Spektren 1. Stufe:

$$k = l + 1, \text{ so wie früher } k = j_a + 1.$$

Nach Verabredung mit Herrn W. Pauli jr. schlagen wir ferner vor, statt des früheren j_s einfacher zu schreiben s. s ist dann ebenso wie j abwechselnd halbzahlig und ganzzahlig (halbzahlig für Dubletts, ganzzahlig für Tripletts usw.), l und k sind stets ganzzahlig. Nur im unteren Index des Termsymbols wird j aus drucktechnischen Gründen ganzzahlig geschrieben, also gegebenenfalls um $^1/_2$ erhöht.

mechanischen (und magnetischen) Momente der konstituierenden Elektronenbahnen stattfindet. Hierin sehen wir gerade das Kennzeichen der Abgeschlossenheit einer Schale. Bei einer aus nur zwei Elektronen bestehenden Untergruppe müssen wir im besonderen zwei konplanare, äquivalente, im entgegengesetzten Sinne umlaufende Elektronen fordern.

Der letztere Fall liegt vor in der ersten Untergruppe jeder Schale, die mit den Erdalkalien bzw. den Elementen Zn, Cd, Hg abgeschlossen ist. Dementsprechend ist der Grundterm der Spektren aller dieser Elemente ein Singulett-S-Term mit $j = 0$. Indem wir die Röntgenterme durch die von Wentzel (zum Teil schon von Smekal) eingeführten zwei Quantenzahlen k_1, k_2 unterscheiden (die Bezeichnung rührt von Bohr und Coster her), haben wir die erste Untergruppe jeder Schale durch die Zahlen $k_1 = 1$, $k_2 = 1$ und etwa durch das Symbol[1]) n_{11} zu kennzeichnen. k_1 ist die azimutale Quantenzahl im engeren Sinne. Sie ist allgemein mit k, in den einfacheren Termsystemen dieser Untergruppe auch mit $l + 1$ (vgl. Anm. 5 auf S. 37) identisch. Dem Werte $k_1 = 1$ der ersten Untergruppe entspricht es, daß die Grundbahn hier ein S-Term (bei den Alkalien ein s-Term) ist.

Ganz analog dem Abschluß einer n_{11}-Schale ist der Abschluß der K-Schale bei He. Dementsprechend tritt hier als Grundzustand der Parhelium-S-Term ($j = 0$) auf.

Die nächste Untergruppe n_{21} wird in der vierten Vertikalreihe abgeschlossen. Als Grundterm erwarten wir hier (wegen $k_1 = 2$) einen Term mit $k = 2$ und $j = 0$ (wie wir früher sagten, einen p_0-Term). Zur spektroskopischen Verifikation wurde l. c. auf das Si-Spektrum (nach Aufnahmen von Mc Lennan und Shaver) und das Pb-Spektrum (den Grotrianschen p_4-Term, jetzt besser $^3P_0$-Term zu nennen) verwiesen. Wir können dem jetzt hinzufügen, daß Hertha Sponer[2]) in dem zu Pb analogen Spektrum von Sn als Grundterm einen entsprechenden P-Term mit $j = 0$ gefunden hat. Ferner ist auf Fowlers[3]) Analyse des N^+ zu verweisen, der als tiefsten Term des bislang analysierten Gebietes ebenfalls einen $^3P_0$-Term (tiefster Term eines „regelrechten" Tripletts) gefunden hat, und für den absolut tiefsten Grundterm einen Term desselben Charakters vermutet.

---

[1]) n_{11} bedeutet L_{11} für $n = 2$, M_{11} für $n = 3$, N_{11} für $n = 4$ usw.
[2]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **32**, 19, 1925.
[3]) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. **107**, 31, 1925.

Die Untergruppe n_{32} schließt mit den Edelgasen ab. Entsprechend unserer allgemeinen Regel (wegen $k_1 = 2$ und $j = 0$) ergibt[1]) sich bei Ne ein Term $2_2{}^1S_0$, bei Ar $3_2{}^1S_0$, bei Kr $4_2{}^1S_0$, wobei wir die Hauptquantenzahl n im Bohrschen Sinne numeriert haben.

Beim Abschluß der Untergruppen n_{32}, n_{33}, die zwischen Ti und Cu stattfinden muß, treten Besonderheiten auf, auf die wir unten (vgl. Nr. 5) zurückkommen. Der Abschluß der Gruppen n_{43} und n_{44} findet in der Reihe der seltenen Erden statt; im einzelnen sind wir darüber mangels ihrer spektroskopischen Analyse noch nicht unterrichtet.

4. Die einer abgeschlossenen Schale folgenden oder vorhergehenden Elemente haben Grundbahnen, deren Quantenzahlen k und j bzw. gleich[2]) sind denjenigen Quantenzahlen k_1, k_2, welche die zugehörige Schale charakterisieren. Der Satz bewährt sich, wie l. c. gezeigt wurde, bei den Alkallien ($^2S_1$-Term, $k = 1, l = 0, j = 1$), bei den Erden ($^2P_1$-Term, $k = 2, l = 1, j = 1$), und fordert für die Elemente der fünften Vertikalreihe N, P, As, Sb, Bi einen Term mit $k = 2, j = 2$; beim Beginn der Schale n_{32} finden wir den Grundterm mit $k = 3, j = 2$ durch die Spektren von Sc^{++}, Y^{++} und La^{++} realisiert. Der Übertragung des Satzes auf die dem Schalenabschluß vorhergehenden Elemente liegt der Gedanke zugrunde, daß sich das Impulsmoment des Atoms vektoriell aus den Impulsmomenten der einzelnen Elektronenbahnen zusammensetzt, daß also eine zum Abschluß ($j = 0$) fehlende Elektronenbahn dasselbe j ergeben muß, wie eine einzelne vorhandene Elektronenbahn (Schlußseite des Polygons identisch mit der einzelnen Polygonseite). Dieser Rückschluß von dem ersten auf das letzte Element einer Untergruppe bildet einen speziellen Fall des allgemeineren Reziprozitätssatzes, den Pauli l. c. aufgestellt hat.

5. Die Atome Cu, Ag, Au. Bei den auf die abgeschlossene n_{32}-Schale folgenden Edelmetallen haben wir zunächst Dublettspektren zu erwarten mit dem Grundterm s, wie bei den Alkalien. Daneben aber gibt es in den Spektren von Cu und Au viele noch unklassifizierte Linien,

---

[1]) Vgl. S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **32**, 111, 1925, und Jordan, ebenda S. 877. Beide stützen ihre Voraussage auf die Meissnerschen Absorptionsmessungen. Der betreffende Grundterm heißt bei ihnen entsprechend der früheren Bezeichnung $2p_0$. Die Kombination des Grundterms mit den beiden von Paschen als s_3 und s_4 bezeichneten Niveaus (jetzt als $^1P_1$ und $^3P_1$ zu bezeichnen) ist von G. Hertz als Dublett ($\lambda = 735{,}6$ und $743{,}4$) photographiert worden (ZS. f. Phys. **32**, 933, 1925).

[2]) j wird dabei ganzzahlig geschrieben, ebenso wie k_2 bei den Röntgenspektren.

während das Spektrum von Ag im wesentlichen durch die Dublettlinien erschöpft wird. Den Grund hierfür sehen wir in dem spektroskopischen Verhalten der vorangehenden Elemente Ni, Pd, Pt. Nach Bechert und Sommer[1]) ist der Grundterm von Ni ein $^3F_4$-Term; der absolut tiefste Term gehört also hier zu einer Gruppe von drei F-Termen; wenig höher liegt eine Gruppe von drei D'-Termen. Andererseits ist nach Bechert und Catalán[2]) der Grundterm von Pd ein weit unterhalb der übrigen Niveaus liegender $^1S_0$-Term, der von Pt dagegen wieder ein $^3D_3$-Term. Indem wir das Verhalten der Ionen Cu, Ag, Au dem spektroskopischen Charakter der vorhergehenden Elemente entnehmen, schließen wir: Nur das Ion Ag^+ hat eine abgeschlossene und (wegen der Lage des betreffenden S-Termes) sehr stabile[3]) Elektronenschale ($j = 0$); bei den Ionen Cu und Au sind unabgeschlossene Zustände (mit $j = 4$ oder 3) stabiler als die hier ursprünglich erwarteten abgeschlossenen „Achtzehnerschalen". Daher sind in den Bogenspektren von Cu und Au außer dem Dublettsystem, das einen abgeschlossenen Atomrumpf zur Voraussetzung hat, noch andere komplexere Spektren stark vertreten, dagegen treten sie bei Ag zurück, weil der Atomrumpf desselben mit $j = 0$ abgeschlossen ist. Es ist sehr bezeichnend, daß nach Frl. Stücklen[4]) bei Cu der stabilste Zustand nicht dem ^2S-Term entspricht, sondern daß er vermutlich einem Quartettsystem von Termen angehört, ganz in Übereinstimmung mit dem Befund bei Ni.

Des weiteren aber bringen wir hiermit die verschiedene Valenzbetätigung von Ag einerseits, von Cu, Au andererseits in Zusammenhang. Ag ist ausschließlich einwertig: nach Entziehung des einen Valenzelektrons wird der abgeschlossene Atomrumpf durch chemische Mittel nicht mehr angegriffen. Dagegen ist Cu ein- und zweiwertig (letzteres bevorzugt, wieder in Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Befund bei Ni!), Au ein- und dreiwertig. Dies besagt, daß bei Cu und Au außer dem äußeren Valenzelektron noch ein oder mehrere Elektronen des Atomrumpfes leicht abgetrennt werden können, daß also bei Cu und Au der Atomrumpf weniger stabil ist als bei Ag.

---

[1]) Sitzungsber. Bayer. Akad. 1925, S. 9, sowie Ann. d. Phys. **77**, 351 und 538, 1925.

[2]) K. Bechert und M. A. Catalán, ZS. f. Phys. **35**, 449, 1926.

[3]) Nähere Rechnungen ergaben, daß zur Ablösung eines Elektrons aus der Achtzehnerschale beim Silberion mindestens 40 kcal mehr erforderlich sind als beim Cuproion, obwohl dieses im periodischen System über dem Silber steht. Vgl. H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **19**, 141, 1923.

[4]) H. Stücklen, ZS. f. Phys. **34**, 562, 1925.

6. Verhältnismäßige Stabilität der verschiedenen abgeschlossenen Gruppen. In der Reihe der Stonerschen Untergruppen zeigt sich an den durch „;“ hervorgehobenen Stellen des folgenden Schemas ein höherer Grad von Abgeschlossenheit, als an den durch „,“ getrennten Untergruppen.

K ;	L_{11} ;	L_{21} , L_{22} ;	M_{11} ;	M_{21} , M_{22} ;	M_{32} , M_{33} ;	N_{11} ;	N_{21} N_{22} ;
1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2
2	2	6	2	6	10	2	6

Die Achterschale, die jedesmal mit dem Abschluß der Gruppen L_{22}, M_{22}, N_{22} (allgemein n_{22}) aufgebaut ist, besitzt, wie bekannt, den höchsten Grad von Stabilität. Desgleichen die Zweierschale des Heliums. Eine weniger stabile Anordnung ist die Zweierschale, die bei dem Abschluß der Gruppen L_{11}, M_{11}, N_{11} ... (allgemein n_{11}) auftritt. Eine davon verschiedene Stellung nimmt in unserem Schema die Viererschale ein, die durch den Abschluß der Gruppen L_{21}, M_{21} ... entsteht. Auch sie gibt zu stabilen chemischen Verbindungen Anlaß (vgl. § 2, Nr. 4), aber von anderem (nichtpolarem) Charakter, als die Achter- und Zweierschale.

Diese Unterscheidung zeigt sich auch beim Aufbau der Spektren, wenn man nach dem Paulischen Verfahren (vgl. Fußnote 2, S. 37) die bei jedem Element verfügbaren Elektronen auf die verschiedenen möglichen Bahntypen verteilt. Um die volle Niveauzahl z. B. bei Sauerstoff zu bekommen, muß man nicht nur die zwei Elektronen der L_{22}-Gruppe auf alle möglichen Plätze verteilen, sondern man muß auch, auf die bereits abgeschlossene L_{21}-Gruppe zurückgreifend, ihre zwei Plätze von neuem bei der Aufteilung der Elektronen berücksichtigen. Es scheint hiernach als ob die beiden Quantenzahlen k_1, k_2 nicht die gleiche Rolle für den Schalenabschluß spielen, wie man es nach Stoner anzunehmen geneigt ist, sondern daß k_1 hierfür wesentlicher ist. In unserem Schema wird das durch die verschiedene Abtrennung (; bzw. ,) und durch die Zusammenklammerung der zu gleichem k_1 gehörenden Niveaus ausgedrückt.

Man bemerkt dabei, daß die so zusammen geordneten Untergruppen jeweils gleichen Bahntypen n_k zugehören, so daß von diesem Standpunkt aus die Bohrsche Einteilung in die n_k-Typen beizubehalten wäre, aber natürlich nicht mit unter sich gleicher Elektronenzahl, sondern mit schrittweise wachsender, wie in der untersten Reihe des Schemas angedeutet.

Das unmittelbarste Maß für die Stabilität der einzelnen Stadien des Schalenbaues bildet natürlich die Ionisierungsspannung. Diese zeigt

außer dem stark betonten Maximum bei He und den übrigen Edelgasen ein freilich viel geringeres Maximum beim Abschluß der Zweier-Schale und wohl auch, trotzdem hier die Messungen recht unvollständig sind, ein sekundäres Maximum beim Abschluß der Vierer-Schale.

§ 2. Chemische Tatsachen über abgeschlossenen Schalen. W. Kossel[1]) und G. N. Lewis[2]) schlossen bekanntlich 1916 aus chemischen Tatsachen darauf, daß in den Edelgasen besonders stabile Elektronenanordnungen mit zwei bzw. acht Außenelektronen vorhanden seien, welche von den im periodischen System auf die Edelgase folgenden Metallen durch Elektronenabgabe, von den den Edelgasen vorausgehenden Nichtmetallen durch Elektronenaufnahme „angestrebt" würden. Die chemischen Tatsachen ließen später[3]) bei den Ionen der Elemente der sogenannten Nebenreihen auch auf besonders stabile Elektronenkonfigurationen mit 18 Elektronen der äußeren Schale schließen. Zweifellos sind die mit den Edelgasen abgeschlossenen Schalen mit zwei bzw. acht Elektronen und die Ionen mit 18 Außenelektronen (A. El.) von besonderer Stabilität und Bedeutung für den Chemismus. Man wird aber erwarten, daß auch die übrigen abgeschlossenen Schalen (vgl. das Schema auf S. 42) im chemischen Verhalten der Stoffe eine Rolle spielen. Um dies im folgenden näher ausführen zu können, müssen einige Bemerkungen über die im folgenden benutzte Auffassung der Valenzzahlen vorausgeschickt werden.

1. Definition der Valenzzahlen. Die physikalische Bedeutung der chemischen Valenzzahl ist durchsichtig, solange es sich um Verbindungen handelt, die aus Ionen aufgebaut sind. Bei diesen ist die Valenzzahl identisch mit der Zahl der von den Atomen abgegebenen oder aufgenommenen Elektronen und das Vorzeichen der Valenz ist gegeben durch die Aufladung des entstandenen Ions[4]). So hat z. B. Cl^- in KCl die Valenzzahl -1, K^+ die Valenzzahl $+1$. Schwieriger ist es, die Bedeutung der sogenannten Maximalvalenzzahl gegen Sauerstoff zu bestimmen. Diese Zahl wird gemessen an der Zahl der Sauerstoffatome, die ein Element aufnehmen kann und ist im allgemeinen identisch mit der Gruppennummer des periodischen Systems. So steigen z. B. in der Reihe

---

[1]) W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229—362, 1916.

[2]) G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 762, 1916.

[3]) H. G. Grimm, ZS. f. phys. Chem. **98**, 353, 1921. Schon Kossel wies l. c. darauf hin, daß Ionen mit den Gesamtelektronenzahlen 28 und 46 stabil sein müßten.

[4]) W. Kossel und G. N. Lewis, l. c.

Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7 die Wertigkeitszahlen gegen Sauerstoff von eins auf sieben; man weiß aber nur bis zum MgO[1]), daß der Sauerstoff als Ion O^{--} vorliegt und es gibt eine Anzahl von Anzeichen[2]), die dafür sprechen, daß er etwa von SiO_2 ab nicht mehr als Ion, sondern als Atom gebunden ist. An die Stelle der Ablösung der Valenzelektronen des Metalls tritt bei solchen „unpolar" aus Atomen aufgebauten Verbindungen eine „Inanspruchnahme" der Elektronen zur Bindung: die Sechswertigkeit des S in SO_3 besagt nach dieser Auffassung nur, daß beim Schwefel die sechs Elektronen mit der Hauptquantenzahl drei sämtlich an der Bindung des Sauerstoffs beteiligt sind.

Eine entsprechende Überlegung gilt für die Valenzzahlen, welche angeben, wie viele Wasserstoffatome von einem Element gebunden werden können. Diese Valenzzahlen 4, 3, 2, 1 treten nur bei den vier bis ein Stellen vor einem Edelgas stehenden Elementen auf, d. h. nur bei bestimmten Elementen der 4. bis 7. Gruppe, die 4 bis 7 A. El. haben und unter Bindung von 4, 3, 2, 1 H-Atomen sämtlich nach F. Paneth flüchtige Hydride zu bilden vermögen; die einzige Ausnahme bildet das Bor, das fünf Stellen vor einem Edelgas steht. Verfolgt man etwa die Reihe SiH_4, PH_3, SH_2, ClH, Ar und beachtet, daß in Lösungen oder Kristallen nur die Ionen Cl^- und S^{--} beobachtet wurden, nicht aber die Ionen P^{3-} und Si^{4-}, für deren Existenz man auch sonst keinen Anhalt hat, so kann man über die Bedeutung der Wertigkeitszahlen gegen Wasserstoff nur sagen, daß sie mit der Zahl der A. El. im Zusammenhang stehen müsse: Die Valenzzahlen nehmen von Si bis Cl von vier auf eins ab, die Zahl der A. El. wächst von vier auf sieben, die Valenzzahl gegen *H* ist daher gleich der Anzahl unbesetzter Bahnen.

Im folgenden soll nun mit Hilfe der Valenzzahlen und anderer chemischer Tatsachen gezeigt werden, daß auch die Untergruppeneinteilung von Stoner sich chemisch bemerkbar macht, worüber schon von Stoner[3]) selbst einiges gesagt wurde.

2. Zusammenhang der Stonerschen Untergruppeneinteilung mit den Valenzzahlen. Um festzustellen, wieweit die

---

[1]) W. Gerlach und Pauli, ZS. f. Phys. **7**, 116, 1921.

[2]) K. Fajans und G. Joos, ebenda **23**, 37 ff., 1924; K. Fajans, Naturw. **11**, 165, 1923.

[3]) E. C. Stoner, Phil. Mag. **48**, 719, 1924. Vgl. auch die einige Monate frühere Arbeit von Main Smith, Journ. of the soc. of chem. Industry **43**, 323, 1924 und das Buch: Chemistry and atomic structure. London 1924.

chemischen Valenzzahlen im Zusammenhang mit den Elektronenverteilungszahlen stehen, sind in Tabelle 1 von einer Reihe von Elementen Verbindungen aufgeführt, aus denen auf die verschiedenen Valenzstufen dieser Elemente geschlossen werden kann. In den zwei oberen Horizontalreihen der Tabelle 1 stehen Verbindungen der Elemente der kleinen Perioden, die für gewöhnlich zu den sogenannten Hauptreihen gerechnet werden, während die drei folgenden Horizontalreihen Verbindungen der Elemente der sogenannten Nebenreihen enthalten. Das Gemeinsame dieser Elemente ist, daß sie sämtlich 1 bis 5 Stellen vor einem Edelgas stehen, und daß die direkt untereinander stehenden Elemente jeweils die gleiche Zahl von Elektronen in der Außenschale haben. Das ist nicht der Fall, wenn man homologe Elemente vergleicht, die sämtlich den Hauptreihen angehören, z. B. die Reihe B, Al, Sc, Y, La, in der beim Sc, Y, La infolge der Bohrschen Schalenumordnung die Zahl der Elektronen mit höchster Quantenzahl nicht mehr wie bei B und Al drei beträgt. Aus Tabelle 1 ergibt sich nun ein deutlicher Zusammenhang mit den Stonerschen Elektronenverteilungszahlen, der auch die bekannte Tatsache erklärt, daß die aufeinanderfolgenden Valenzstufen der vor den Edelgasen stehenden Elemente sich um zwei Einheiten unterscheiden; die Valenzstufen, die als Ausnahme von dieser Regel erscheinen, sind eingeklammert. So ist z. B. das Pb zwei- und vierwertig; dem entspricht, daß es zwei 6_{21} und zwei 6_{11} Elektronen besitzt; im $PbCl_2$ sind nur die beiden 6_{21} Elektronen abgelöst, im $PbCl_4$ sind auch die beiden 6_{11} Elektronen abgelöst oder zur Bindung „beansprucht“. So zeigt ferner das Chlor z. B. in den Verbindungen KOCl, $KOClO$, $KOClO_2$, $KOClO_3$ die Valenzzahlen 1, 3, 5, 7 und tritt außerdem in KCl als Cl^- auf. Das Cl-Atom hat drei 3_{22}, zwei 3_{21} und zwei 3_{11} Elektronen, die der Reihe nach im 3-, 5- und 7-wertigen Chlor beansprucht werden, während im Cl^- mit der Valenzzahl -1 die eine unbesetzte 3_{22}-Bahn mit einem Elektron besetzt wird. Nur vom 1-wertigen Cl, z. B. im KOCl, Cl-Cl, J-Cl, geben die Elektronenzahlen keine Rechenschaft, weshalb diese Valenzstufe bei den Halogenen eingeklammert ist (vgl. hierzu § 3).

Die Valenzstufen, welche außerdem in der Stonerschen Untergruppeneinteilung nicht zum Ausdruck kommen, betreffen nur wenige Substanzen von zum Teil sehr ungesättigtem Charakter. So sind das ClO_2 mit 4-wertigem Cl, das $C(C_6H_5)_3$ mit 3-wertigem Kohlenstoff durch eine solche Unbeständigkeit und Reaktionsfähigkeit auszeichnet, daß man sie als Ausnahmen bezeichnen kann; sie streben energisch stabilere Elektronenanordnungen an.

Tabelle 1.

Gruppen Nr.		III				IV				V					VI				VII					
Valenzzahlen			1	(2)	3		2	(3)	4		(2)	3	(4)	5		2	4	6		(1)	3	(4)	5	7
Periode	A. El.																							
2	2	B	—	—	B_2O_3 BCl_3	C	CO	R_3C[1])	CO_2 CCl_4	N	R_2N[1])	N_2O_3 NCl_3	NO_2	N_2O_5	O	Cl_2O OO	—	—	F	F–F	—	—	—	—
3	8	Al	—	—	$AlCl_3$ Al_2O_3	Si	SiS	—	SiO_2 $SiCl_4$	P	—	P_2O_3 PCl_3	—	P_2O_5 PCl_5	S	SR_2	SO_2 SCl_4	SO_3 SF_6	Cl	KOCl Cl–Cl	KOClO	ClO_2	$KOClO_2$	$KOClO_3$
4	18	Ga	—	GaO $GaCl_2$	Ga_2O_3 $GaCl_3$	Ge	GeO $GeCl_2$	—	GeO_2 $GeCl_4$	As	—	As_2O_3 $AsCl_3$	—	As_2O_5 $AsCl_5$	Se	$SeCl_2$	SeO_2 $SeCl_4$	H_2SeO_4 SeF_6	Br	KOBr	BrF_3	—	$KOBrO_2$	—
5	18	In	$InCl$ In_2S	$InCl_2$ InS	$InCl_3$ In_2O_3	Sn	SnO $SnCl_2$	—	SnO_2 $SnCl_4$	Sb	—	Sb_2O_3 $SbCl_3$	—	Sb_2O_5 $SbCl_5$	Te	—	TeO_2 $TeCl_4$	TeO_3 TeF_6	J	KOJ JCl BrJ	JCl_3 $(JO_3)JO$	—	$KOJO_2$	$OJ(OH)_5$
6	18	Tl	Tl_2O TlCl	—	Tl_2O_3 $TlCl_3$	Pb	PbO $PbCl_2$	—	PbO_2 $PbCl_4$	Bi	—	Bi_2O_3 $BiCl_3$	—	Bi_2O_5	Po				—					

[1]) R = Radikal, z. B. C_6H_5.

Tabelle 2.

Gruppen Nr.	Elemente	Aufladung von Ionen	Valenzzahlen = Anzahl der Elektronen, die zur Herstellung der Bindung beansprucht werden.			
VII	F* Cl Br J —	— 1	(1)	3	5	7
VI	O* S Se Te Po*	— 2		2	4	6
V	N P As Sb Bi			—	3	5
IV	C Si Ge Sn Pb				2	4
III	B* Al* Ga* In Tl				1	3
An der Bindung nicht beteiligte Elektronen:		4 2 2 $n_{32}n_{31}n_{11}$	(2 2 2) $n_{32}n_{31}n_{11}$	0 2 2 $n_{32}n_{31}n_{11}$	0 0 2 $n_{32}n_{31}n_{11}$	0 0 0 $n_{32}n_{31}n_{11}$

In Tabelle 2 ist das Wesentliche der Tabelle 1 übersichtlich zusammengefaßt. Bei den mit * versehenen Elementen ist ein Teil der aufgeführten Valenzstufen nicht bekannt. Vom F kennt man neben — 1 im Ion z. B. nur die Valenzzahl 1 [1]) in F-F, die bei der 7. Gruppe so wichtig ist und in der Untergruppeneinteilung nicht zum Ausdruck kommt, daher auch hier wieder eingeklammert ist. In § 3 werden die energetischen Verhältnisse bei derartigen Verbindungen, z. B. bei JCl, zahlenmäßig verfolgt. Von B, Al, Ga kennt man keine Einwertigkeit; auffällig ist auch, daß bei keinem Element der 5. Gruppe, N, P, As, Sb, Bi, die Valenzzahl 1 mit Sicherheit festgestellt ist, obwohl hier das erste n_{32}-Elektron auftritt. Die untere Reihe der Tabelle läßt trotz der hervorgehobenen Besonderheiten erkennen, daß die Zahlen der bei der Bindung nicht beanspruchten Elektronen den Elektronenzahlen der Stonerschen Untergruppeneinteilung entsprechen.

Neben dem gemeinsamen Zuge, daß die in Tabelle 1 untereinanderstehenden Elemente als solche die gleiche Zahl von A.El. und gleiche Valenzzahlen haben, sowie spektroskopisch zusammengehören, drängen sich bei Verbindungen hervorstechende Unterschiede auf. So ist z. B. CO_2 ein Gas, SiO_2 ein farbloser hochschmelzender, außerordentlich stabiler fester Körper, PbO_2 ein farbiger, fester, leicht zerfallender Stoff, so ist CO ein unpolares Gas, SiO ist unbekannt, während GeO, SnO, PbO feste, vielleicht polar aufgebaute Körper darstellen. Diese großen Eigenschaftsunterschiede hängen zweifellos damit zusammen, daß der unter den Valenzelektronen liegende Atomrumpf, der im Ion zutage tritt, in der zweiten Periode 2, in der dritten Periode 8, in der vierten, fünften, sechsten Periode 18 A.El. besitzt (s. Tabelle 1, Spalte 2). Diese ganz

[1]) Daß man beim F keine höheren Valenzstufen kennt, steht offenbar damit im Zusammenhang, daß F aus energetischen Gründen keine Sauerstoffverbindungen zu bilden vermag. Vgl. Kossel, l. c.

verschiedenen „Schalen“ wirken offenbar in so verschiedener Weise auf ihre Bindungsgenossen, daß verschiedene Bindungsarten, z. B. bei CO_2, SiO_2, PbO_2, und damit stark verschiedene Eigenschaften auftreten.

3. Die Zweierschale. Beschränkt man den Vergleich auf die sogenannten Elemente der Nebenreihen, die in Tabelle 1 in den drei unteren Reihen stehen, dann hat man lauter Atome, bei denen Valenzelektronenzahl und Zahl der AEl. im Atomrest gleich sind. Diese Elemente sind in Tabelle 3 zusammengestellt und zeigen ihre besondere Verwandtschaft dadurch, daß bei ihnen die Stabilität einer Zweierschale

Tabelle 3.

Valenzzahl									
	m		1	2	3	4	5	6	7
	$m-2$	-2	-1	0	1	2	3	4	5
		Ni	Cu	Zn	Ga*	Ge	As	Se	Br*
			Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
			Au	Hg	Tl	Pb	Bi		

scharf hervortritt. Sie zeigen nämlich neben der Maximalvalenzzahl m (der höchsten Wertigkeit gegen Sauerstoff, die, soweit es sich bei der chemischen Bindung um Elektronenablösung handelt, zu Ionen mit 18 A El. führt) stets auch eine um zwei verringerte Valenzzahl $m-2$, die sie zum Teil sogar bevorzugen. Als einzige Ausnahme (s. Tabelle 1) ist das Ga anzuführen, bei dem statt der Zahlen 1 und 3 die Valenzstufen 2 und 3 auftreten; Besonderheiten bietet außerdem das Br, von dem man den siebenwertigen Zustand nicht kennt, und das In, das außer ein- und dreiwertig auch zweiwertig auftritt.

Es ist bemerkenswert, daß bei mehreren der in Tabelle 1 stehenden Elemente die Verbindungen mit der Valenzstufe $m-2$ in dem Sinne „stabiler“ sind als die mit der Valenzstufe m, daß die m-wertigen leicht in die $(m-2)$-wertigen übergehen. Das Oxyd des vierwertigen Bleies, PbO_2, verhält sich z. B. wie ein Superoxyd, d. h. es gibt Sauerstoff ab, wobei es in den zweiwertigen Zustand übergeht; $SbCl_5$ steht im Gleichgewicht mit $SbCl_3$ und Cl_2 usw. Zu bemerken ist weiter, daß die Tatsachen über Isomorphie und Mischbarkeit von Kristallen darauf schließen lassen, daß etwa Tl^+ und Pb^{++} den Ionen mit 18 A.El., z. B. Ag^+ und Cd^{++}, durchaus an die Seite zu stellen sind [1]). Diese Tatsachen ließen früher die Vermutung aufkommen, daß auch Anordnungen mit 20 A.El. stabil sein müssen und in ihrer „Feldwirkung“ den gleichgroßen Ionen mit 18 A.El.

[1]) H. G. Grimm, l. c. Fig. 4, S. 389.

nahekommen[1]). Die mit Stoner gedeuteten spektroskopischen Tatsachen führen aber zu der Zerlegung $18 + 2$; das bedeutet, daß sich über der stabilen Konfiguration mit 18 A. El. die He-Konfiguration mit 2 A. El. ausbildet. Bei den Metallen Zn, Cd, Hg, bei denen die Zweierschale zuerst ausgebildet ist, scheint sich die He-Ähnlichkeit auf ihr spektroskopisches Verhalten zu beschränken, denn im metallischen Zustand fügen sie sich im periodischen System zwischen Cu, Ag, Au und Ga, In, Tl, ohne Besonderheiten zu zeigen, ein[2]).

4. „Viererschale", Tetraederbindung. Die Elektronenverteilungszahlen nach Stoner zeigen, daß nach Abschluß der soeben besprochenen Zweierschale eine zweite Zweierschale gebildet wird. Es erhebt sich die Frage, ob außer spektroskopischen auch chemische Tatsachen dafür sprechen, daß nach Ausbildung von zwei Zweierschalen, die man zu einer „Viererschale" zusammenfassen kann, eine stabile Elektronenanordnung erreicht ist.

Das chemische Tatsachenmaterial gibt zunächst keinen Anhalt dafür, daß es isolierte Ionen mit einer stabilen „Viererschale", d. h. mit 4 A. El. in dem Sinne gibt, wie es Ionen mit 8, 18 und $18 + 2$ A. El. gibt. Die im folgenden aufgeführten Tatsachen über den Kristallgittertypus und Aggregatzustand bestimmter Elemente und Verbindungen zeigen jedoch, daß auch eine Gruppe von 4 Elektronen eine besondere Rolle spielen muß.

Faßt man zunächst diejenigen Elemente ins Auge, welche vier Stellen vor einem Edelgas stehen und daher 4 A. El. besitzen, das sind C, Si, Ge, Sn, Pb, dann fällt auf, daß bei diesen Elementen (mit Ausnahme von Pb, dessen Polymorphieverhältnisse unzureichend bekannt sind) die Zahl 4 sich schon dadurch kundtut, daß sie alle im Diamantgitter kristallisieren, dem Gitter, in dem jedes Atom tetraedrisch von vier anderen Atomen umgeben ist. Vergleicht man damit den Kristalltypus der anderen Ele-

---

[1]) H. G. Grimm, l. c. S. 378.

[2]) Geht man in Tabelle 3 vom Zn nach links, so kann man die Frage aufwerfen, ob nicht auch Cu und Ni die Valenzstufe $m - 2$ mit $m < 2$ betätigen, d. h. ob nicht Cu und Ni Elektronen aufzunehmen imstande sind, um die He-Konfiguration zu bilden. Es ist möglich, daß in den Verbindungen CuH und NiH_2 (CuH: A. Wurtz, Ann. chim. (3) **11**, 250, 1844; A. Sieverts, ZS. f. anorg. Chem. **64**, 29, 1909, NiH_2: W. Schlenck und Th. Weichselfelder, Chem. Ber. **56**, 2230, 1923) Cu und Ni zur He-Konfiguration „aufgebaut" haben. Diese Verbindungen haben nämlich den Charakter von Metallen bewahrt, können also weder der Gruppe der flüchtigen Hydride vom Typus HCl noch der Gruppe der salzartigen Hydride vom Typus LiH zugeordnet werden und müssen als neuartiger „metallischer" Hydridtypus aufgefaßt werden, zu dem vielleicht auch die Palladiumwasserstoff-Legierungen usw. gehören.

mente der 4. Vertikalreihe des periodischen Systems, Ti, Zr, Ce, Hf, Th, die nach den Aufbauverhältnissen nichts mit einer Viererschale zu tun haben, dann sieht man, daß diese wie viele andere Metalle in einer dichtesten Kugelpackung kristallisieren[1]).

Eine ähnliche Rolle spielt die Zahl 4 sodann bei bestimmten Verbindungen. Stellt man nämlich in Tabelle 4 für eine größere Anzahl

Tabelle 4.

Wertigkeit	A. El.		F	Cl	Br	J
1	2 oder 8	Li bis Cs	NaCl und CsCl			
1	18	Cu	—	D	D	D
		Ag	NaCl	NaCl	NaCl	W
						D

Wertigkeit	A. El.		O	S	Se	Te
2	2	Be	W	—	—	—
2	8	Mg	NaCl	NaCl	—	—
2	8	Ca	NaCl			—
		Sr				—
		Ba				—
2	18	Zn	W	D W	D	—
		Cd	NaCl	W	—	—
		Hg	tetrag.	D	—	—

Wertigkeit	A. El.		N	P	As	Sb
3	2	B	—	—	—	—
3	8	Al	W	—	—	D
3	8	Sc	NaCl	—	—	—

Wertigkeit	A. El.		C	Si	Ge	Sn
4	8	C	D	—	—	—
4		Si	W, D	D	—	—
4	8	Ti	NaCl	—	—	—
		Zr	NaCl	—	—	—

D = Diamantgitter
W = Wurtzitgitter
NaCl = Steinsalzgitter
CsCl = CsCl-Gitter
— bedeutet: nicht bekannt
A. El. bedeutet Zahl d. Außenelektronen im Atomrumpf des Partners der 1. bis 4. Gruppe

binärer Verbindungen MX (M = Metall, X = Metalloid) die bis jetzt festgestellten Gittertypen zusammen, so ergibt sich ein allgemeinerer Zusammenhang zwischen dem Gittertypus und der Stellung der verbundenen Elemente im periodischen System, der sich in folgende Sätze zusammenfassen läßt:

1. Das Diamant- bzw. Wurtzitgitter (abgekürzt D- und W-Gitter) wurde bisher nur bei binären Verbindungen beobachtet, von deren Partnern der eine 0 bis 3 Stellen vor, der andere 0 bis 3 Stellen nach einem der Elemente C, Si, Ge, Sn, Pb steht.

[1]) Siehe etwa P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923 oder Chemiker Kalender 1926, III, S. 70 ff. Wegen Hf vgl. W. Noethling und S. Tolksdorf, ZS. f. Kristallogr. **62**, 255, 1925.

Diese Elemente sind in Tabelle 5 aufgeführt; die fettgedruckten wurden als Partner von im Diamant- bzw. Wurtzitgitter kristallisierenden Verbindungen bereits beobachtet.

Tabelle 5.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Li	**Be**	B	**C**	**N**	**O**	**F**
Na	**Mg**	**Al**	**Si**	P	**S**	**Cl**
Cu	**Zn**	Ga	**Ge**	As	**Se**	**Br**
Ag	**Cd**	In	**Sn**	**Sb**	Te	**J**
Au	**Hg**	Tl	Pb	Bi	(Po)	—

2. Bei denjenigen binären Verbindungen, deren „metallischer Teil" 0 bis 3 Stellen vor den Elementen Ti, Zr, Ce, Th steht, wurde bisher niemals Wurtzit- oder Diamant-, sondern NaCl- bzw. CsCl-Gitter festgestellt, auch wenn es sich, wie bei ScN, TiC, ZrC, um Atomgitter handelt[1]).

3. Die Neigung binärer Verbindungen, im Diamant- bzw. Wurtzitgitter zu kristallisieren, wächst mit steigender Ladung, abnehmendem Radius, steigender A.El.-Zahl des Kations und mit steigendem Radius und steigender Ladung des Anions. Die Neigung, im NaCl- oder CsCl-Gitter zu kristallisieren und aus isolierten Ionen aufgebaute Kristalle zu liefern, wächst mit sinkender Ladung, steigendem Radius und abnehmender A.El.-Zahl des Kations und mit abnehmendem Radius und abnehmender Ladung des Anions.

So kristallisieren vor allem die Alkalihalogenide mit einfach geladenen Ionen vom Edelgastyp im NaCl- bzw. CsCl-Typus. Bei den Halogeniden CuCl bis CuJ des Cu^+-Ions mit 18 A.El. dagegen haben wir den Wurtzittypus; bei dem größeren Ag^+-Ion tritt der W-Typus erst beim Jodid auf, während AgF bis AgBr noch NaCl-Typus haben. MgO hat noch Ionen Mg^{++} und O^{--}; das kleinere Be dagegen kristallisiert in BeO diamantartig usw.

Auf eine besondere Stellung der Elemente C und Si deutet sodann, daß der Eigenschaftssprung von diesen Elementen zu ihren rechten Nachbarn im periodischen System, vom C zum N, vom Si zum P, ein besonders großer ist. Der Kohlenstoff z. B. schließt sich im Diamanten zu Riesenmolekülen fest zusammen; der Stickstoff bildet ein zweiatomiges Gas.

In der zweiten Periode tritt dieser Eigenschaftssprung auch bei den folgenden zweiatomigen Verbindungen scharf hervor:

[1]) K. Becker und F. Ebert, ZS. f. Phys. **31**, 268—272, 1925; A. E. van Arkel, Physica **4**, 286—301, 1924.

Tabelle 6.

Feste, diamantartige Stoffe	Zahl der A. El.	Gasförmige Stoffe	Zahl der A. El.
C	4	CN [1] . . .	4,5
SiC	4,4	CO	4,6
Si	4	NN	5,5
BN.	3,5	NO	5,6
AlN	3,5	OO	6,6
BeO	2,6	FF	7,7

Diese Tatsachen lassen sich in den folgenden Satz zusammenfassen:

4. Nichtpolare Verbindungen aus zwei Atomen der zweiten Periode sind feste, diamantartige Stoffe, wenn die Summe der Außenelektronen acht beträgt; sie bilden zweiatomige Gasmoleküle, wenn die Zahl 8 überschritten wird. Der Satz gilt zum Teil auch für Atome höherer Perioden, z. B. für AlN, AlP, SiC einerseits, P_2, S_2 (bei höherer Temperatur), Cl_2 andererseits.

Wir fragen nunmehr, wie die in Satz 1 bis 4 zusammengefaßten Tatsachen zu deuten sind. Der Inhalt von Satz 1 und 2 legt die Annahme nahe, daß alle Stoffe, die im *D*- und *W*-Gitter kristallisieren, nicht nur in bezug auf die tetraedrische Lagerung der Atome, sondern auch in bezug auf den Bindungscharakter mit dem Diamanten verwandt sind. Bei letzterem muß man annehmen, daß die Verkettung der Atome zum Riesenmolekül des Kristalls von den vier Außenelektronen besorgt wird, die auf 2_{11}- und 2_{21}-Bahnen umlaufen. Jedes derselben wird, wie das z. B. C. A. Knorr [2]) angenommen hat, außer dem Mutteratom noch ein Nachbaratom umlaufen müssen, so daß im Kristallgefüge schließlich jedes C-Atom von acht Elektronenbahnen umschlungen erscheint. Entsprechendes gilt für Si, Ge, Sn, SiC. Die in diesen Stoffen auftretende, in bezug auf den Mechanismus noch unbekannte Bindungsart wird im folgenden als „Tetraederbindung" bzw. als „tetraedrische Bindung" bezeichnet. Wenn man nun für alle im *D*- und *W*-Typus kristallisierenden Stoffe, z. B. für AlN, BN usw., „Tetraederbindung" annimmt, dann kann man sich den Bindungsvorgang folgendermaßen zerlegt denken: Das Al(B-)-Atom entreißt dem N-Atom das 2_{22}-Elektron, Al hat dann je zwei 3_{11}- und 3_{21}-Elektronen. N hat je zwei 2_{11}- und 2_{21}-Elektronen. Die gebildeten Ionen Al^- und N^+ haben beide „Viererschalen" und gleichen im Bau dem Si- bzw. C-Atom. Sie verketten sich dann in tetraedrischer

[1]) Daß CN sich zu flüchtigem $(CN)_2$ polymerisiert, spielt hier keine Rolle.
[2]) C. A. Knorr, ZS. f. anorg. Chem. **129**, 109, 1923.

Bindung[1]) ebenso wie die Atome im SiC[2]) oder im Diamanten. Die energetischen Verhältnisse bei der Bildung von AlN werden in § 3 besprochen.

Im fertigen AlN, ZnS usw. hat natürlich der Begriff „Viererschale" ebenso seine Bedeutung verloren wie etwa der Begriff „Achtelschale", da es keine Atome oder Ionen mit abgeschlossenen Schalen von 4 oder 8 A. El. mehr gibt. Man kann nur sagen, daß bei „tetraedrisch gebundenen" Atomen jedes Atom mit acht Elektronen und mit vier Nachbaratomen in Beziehung steht, so daß formal im Durchschnitt auf jedes Atom 4 A. El. fallen. Man muß jedoch erwarten, daß sich die Unterschiede in der Ladungsverteilung, z. B. bei Diamant einerseits, bei BeO, BN andererseits, dadurch bemerkbar machen werden, daß die mittleren Verweilzeiten der Bindungselektronen bei den einzelnen Atomen Unterschiede aufweisen. Wenn man z. B. beim Diamanten, bei Si, Ge, Sn annehmen darf, daß die Verweilzeiten der Elektronen infolge des gleichen Baues aller Bausteine des Gitters gleich sind und daß jedem C- (bzw. Si-, Ge-, Sn-) Atom im Mittel vier Elektronen zugehörig sind, so wird man das bei BN, BeO nicht mehr annehmen dürfen, da diese Stoffe zwei Atomarten mit verschiedenen Kernladungen enthalten. Die zeitlich unsymmetrische Elektronenverteilung wird daher bei „tetraedrisch gebundenen" Verbindungen wie BeO, AlN, ZnS usw. eine Art Aufladung der Bausteine des Gitters zur Folge haben müssen[3]), die jedoch ganz wesensverschieden ist von der bekannten Ionenladung.

---

[1]) In der von G. N. Lewis (Valence and the structure of atoms and molecules 1923) benutzten Schreibweise für Diamant

```
 ..  ..  ..
:C : C : C:
 ..  ..  ..
:C : C : C:
 ..  ..  ..
:C : C : C:
 ..  ..  ..
```

wäre für AlN, ZnS und andere „tetraedrisch" gebundene Stoffe MX zu schreiben:

```
 ..  ..  ..        ..  ..  ..        ..  ..  ..
:Al : N : Al:     :Zn : S : Zn:     :M : X : M:
 ..  ..  ..        ..  ..  ..        ..  ..  ..
:N : Al : N:      : S : Zn : S :     :X : M : X:
 ..  ..  ..        ..  ..  ..        ..  ..  ..
:Al : N : Al:     :Zn : S : Zn:     :M : X : M:
 ..  ..  ..        ..  ..  ..        ..  ..  ..
```

[2]) H. Ott, ZS. f. Kristallogr. **61**, 529, 1925.

[3]) Das piezoelektrische Verhalten von Tetraederflächen der Zinkblende im Zusammenhang mit einer quantitativen Messung von Verschiedenheiten der Löslichkeitsgeschwindigkeiten von (111)- und $(1\bar{1}1)$-Flächen würde vielleicht eine Entscheidung über den Ladungssinn des Zn erbringen können. Hierzu müßten aber nach freundlichen Ermittelungeu von Herrn K. Spangenberg, Kiel, neue Unter-

Für die vorgebrachte Auffassung der „Tetraederbindung" bei allen im *D*- und *W*-Gitter kristallisierenden Substanzen sprechen die folgenden Tatsachen:

Für BeO[1]), AlN[2]), SiC[3]) sind Gitter aus isolierten Ionen $Be^{++}O^{--}$, $Al^{3+}N^{3-}$, $Si^{4+}C^{4-}$ experimentell ausgeschlossen worden; bei AlN ergab zudem die Diskussion von Ott[4]), daß das Röntgenbild mit einem Aufbau aus Al^{-} und N^{+} ebenso gut verträglich ist, wie mit dem Aufbau aus neutralen Atomen.

Bei AgJ (D- und W-Typus) liegt ein Hinweis auf starkes Abweichen des Bindungscharakters von AgF, AgCl, AgBr darin, daß die Reihe der Atomabstände im Gegensatz zu allen anderen Halogeniden vom Bromid zum Jodid fällt.

AgF 2,46; AgCl 2,77; AgBr 2,87; AgJ 2,81 . 10^{-8} cm.

Für die besondere Ähnlichkeit von BN, AlN und BeO mit Diamant und Carborundum spricht auch die hohe Härte aller dieser Stoffe, sowie die Ähnlichkeit des Verlaufs der spezifischen Wärmen, auf die schon Ott[5]) bei C, SiC und Si aufmerksam machte.

Auch Satz 3 kann als Stütze für die vorgebrachte Auffassung gelten.

Die in diesem Satze ausgesprochenen Regeln für das Zustandekommen der polaren Bindungsart der Salze vom NaCl- oder CsCl-Typus und der „tetraedrischen" Bindungsart der Verbindungen vom D- und W-Typus

---

suchungen angestellt werden, bei denen sowohl die Curieschen Daten (C. R. **91**, B. 384) über das piezoelektrische Verhalten wie die Ph. Hochschildschen (N. Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. 26, S. 151—213) über die Lösungsgeschwindigkeiten in einwandfreier Weise auf das gleiche Tetraeder zu beziehen wären. Auch eine Entscheidung aus der Ionen- bzw. Molekularrefraktion, die Herr Spangenberg ebenfalls versuchte, ist zurzeit noch nicht möglich.

[1]) Der Wurtzittypus bei BeO wurde nachgewiesen von W. Zachariasen, zitiert nach V. M. Goldschmidt, Norske Vidensk. Akad. Oslo I. Mat.-Nat. Kl. 1925, 7, S. 44; Aminoff, ZS. f. Kristallogr. **62**, 113, 192, 1925; McKeehan, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 270, 1922. — Herr H. Ott stellte auf unsere Anregung hin freundlichst fest, daß die von Aminoff mitgeteilten Intensitäten unvereinbar sind mit dem Aufbau aus den Ionen Be^{++} und O^{--}, daß sie vielmehr hinweisen auf neutrale oder eventuell im umgekehrten Sinne geladene Atome. Den Schluß auf neutrale Atome zieht auch W. Zachariasen l. c.

[2]) H. Ott, ZS. f. Phys. **22**, 201, 1924.

[3]) H. Ott, ZS. f. Kristallogr. **61**, 529, 1925.

[4]) Von den beiden in ZS. f. Phys. l. c. S. 212 angegebenen Grenzen $z = 1{,}8$ und $z = 2{,}3$ entspricht die erstere dem Aufbau aus neutralen Atomen, die letztere den Ionen Al^{-} und N^{+}.

[5]) Vgl. ZS. f. Kristallogr.: Über das Gitter des Carborunds. 3. Mitteilung; im Erscheinen.

entsprechen genau den Bedingungen, die Fajans und Joos[1]) für das Zustandekommen der Deformationserscheinungen an Elektronenhüllen aufgestellt haben.

Betrachtet man nämlich z. B. die Reihe:

NaF	MgO	AlN	SiC
NaCl-	NaCl-	W-	D- und W-Typus,

dann kann man sich zunächst alle Verbindungen aus Ionen aufgebaut denken:

$$Na^{+}F^{-} \qquad Mg^{++}O^{--} \qquad Al^{3+}N^{3-} \qquad Si^{4+}C^{4-},$$

die sämtlich die Konfiguration des Ne-Atoms aufweisen. Nach den Regeln von Fajans und Joos (l. c.) nimmt nun die deformierende Wirkung des Kations von Na^{+} bis Si^{4+} zu, weil die Ladung steigt und der Ionenradius fällt, gleichzeitig nimmt auch die Deformierbarkeit des Anions zu, weil die Ladung steigt und die Größe wächst. Die Folge ist, daß die Deformation der Elektronenhülle des Anions durch das Kation rasch von links nach rechts wächst. Da im MgO die Ionen Mg^{++} und O^{--} festgestellt wurden[2]), im AlN dagegen die Ionen Al^{3+} und N^{3-} ausgeschlossen sind, lassen sich die Tatsachen dahin auffassen, daß im $Al^{3+}N^{3-}$ infolge hoher Deformation des N^{3-} eine „Umklappung" des Bindungsmechanismus unter Abgabe von Energie erfolgt, der zum tetraedrisch gebundenen AlN aus Al^{-} und N^{+} führt. Für das Zustandekommen des Überganges aus einer Bindungsart in die andere wird maßgebend sein, daß der energieärmere Zustand angestrebt wird. Über die obwaltenden energetischen Verhältnisse soll im folgenden § 3 einiges gesagt werden.

Schließlich erscheint auch der in Satz 4 besprochene große Eigenschaftsunterschied zwischen Diamant und N_2 und den anderen in Tabelle 6 aufgeführten Stoffen mit der vorgebrachten Auffassung vereinbar. Man hat anzunehmen, daß alle festen Stoffe „Tetraederbindung" haben, daß jedoch das Überschreiten einer durchschnittlichen Zahl von 4 A. El. pro Atom und das Auftreten von 2_{22}-Bahnen die Ursache[3]) für die Nichtexistenz von tetraedrisch gebundenem $[N]_n$, $[CN]_n$ usw. sein muß.

---

[1]) K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1923, ferner K. Fajans, Naturwissensch. **11**, 165, 1923; ZS. f. Kristallogr. **61**, 18, 1925.

[2]) Gerlach und Pauli, l. c.

[3]) Modellmäßig ist das schwer einzusehen, da wir ja den gestaltlichen Unterschied einer 2_{21}-Bahn und einer 2_{22}-Bahn nicht kennen, vielmehr einstweilen wie in dem Schema des § 1 unter Nr. 6 beide als 2_2-Bahnen deuten müssen.

§ 3. Energetisches. Wir fragen zunächst, warum z. B. Cl–Cl als unpolares zweiatomiges Gas und nicht wie KCl als festes Salz $[Cl^+Cl^-]$ auftritt. Um diese Frage zu entscheiden, hat man zu berechnen, ob das hypothetische Salz $[Cl^+Cl^-]$ oder das Gas (Cl–Cl) den energieärmeren Zustand darstellt. Der Weg zu einer solchen Berechnung ist durch den in Fig. 1 enthaltenen Kreisprozeß gegeben, der dem Bornschen nachgebildet ist und in ähnlicher Weise bereits früher[1]) zur Berechnung der Bildungswärme hypothetischer Verbindungen benutzt wurde.

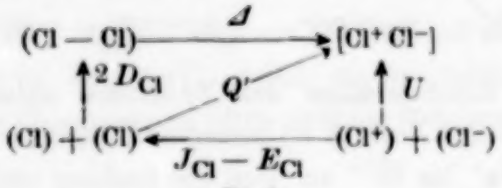


Fig. 1.

In Fig. 1 links oben wird (Cl_2) unter Aufwendung der Dissoziationswärme $2\,D_{Cl}$ pro Mol in 2 Grammatome Cl übergeführt; 1 Grammatom Cl wird zu Cl^+ ionisiert, wozu die Arbeit J_{Cl} erforderlich ist[2]), 1 Grammatom Cl nimmt die abgespaltenen Elektronen auf und bildet Cl^- unter Abgabe der Elektronenaffinität E_{Cl}. Sodann vereinigen sich Cl^+- und Cl^--Ion zum NaCl-artigen Salz $[Cl^+Cl^-]$ unter Freimachung der Bornschen Gitterenergie U pro Mol. Es ist nun festzustellen, ob die Größe Δ positiv oder negativ ist, d. h. ob (Cl_2) oder $[Cl^+Cl^-]$ den energieärmeren Zustand darstellt. Aus Fig. 1 folgt:

$$\Delta = U - J_{Cl} + E_{Cl} - 2\,D_{Cl}.$$

Es wird nun angenommen, daß

$$U \sim U_{KCl},$$

da Cl^+ und K^+ sich bei gleicher Ladung nur dadurch unterscheiden, daß im Cl^+ $(Z = 17)$ zwei 3_{2_3}-Bahnen unbesetzt, im K^+ $(Z = 19)$ aber besetzt sind. Es folgt.

$$\begin{aligned}\Delta &= U_{KCl} - J_{Cl} + E_{Cl} - 2\,D_{Cl}\\ &= 165 - 304 + 88 - 54 = -105\,\text{kcal}.\end{aligned}$$

Selbst ein erheblicher Fehler bei der Schätzung der Gitterenergie von $[Cl^+Cl^-]$ kann das Resultat nicht ändern, daß Cl_2 aus energetischen Gründen aus Ionen Cl^+ und Cl^- nicht aufgebaut sein kann, und daß es,

---

[1]) H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, l. c.

[2]) C. A. Mackay, Phil. Mag. **46**, 828, 1923; Phys. Rev. **23**, 553, 1924. K. T. Compton und F. L. Mohler, Critical Potentials. Bull. of the Nat. Res. Counc., Vol. 9, Nr. 48. September 1924.

wenn es einmal entstanden sein sollte, unter Abgabe von 10^2 kcal in das unpolare Gas (Cl_2) übergehen muß.

Ersetzt man in Fig. 1 ein Cl-Atom durch ein K-Atom, so läßt sich durch eine entsprechende Überlegung feststellen, warum KCl als polares Salz [K^+Cl^-] und nicht als (Cl_2)- ähnliches Gas (KCl) auftritt. Man erhält aus dem Kreisprozeß ohne weiteres:

$$\Delta' = U_{KCl} - J_K + E_{Cl} - D_{KCl},$$

worin Δ' die Differenz der Energieinhalte des Salzes [KCl] und des hypothetischen unpolaren (KCl)-Gases, D_{KCl} die Spaltungsarbeit des letzteren in Atome bedeutet. Wir nehmen an, daß D_{KCl} und $2\,D_{Cl}$ von ähnlicher Größenordnung sind, da der Bindungscharakter als gleich vorausgesetzt wird und die Größe der Partner ähnlich ist, setzen also

$$D_{KCl} \sim 2\,D_{Cl}.$$

Damit folgt:

$$\Delta' = 165 - 99 + 88 - 54 \sim 100 \text{ kcal}.$$

Auch hier kann ein erheblicher Schätzungsfehler bei D_{KCl} das Resultat nicht ändern, daß das feste Salz [KCl] den stabileren Zustand darstellt.

Um näher einzusehen, worauf es beruht, daß einmal das Gas (Cl–Cl), das andere Mal das Salz [K^+Cl^-] den stabileren Zustand darstellt, vergleichen wir die Bildungswärmen Q' von [K^+Cl^-] und [Cl^+Cl^-] aus gasförmigen Atomen. Aus Fig. 1 folgt:

$$\Delta_{KCl} - \Delta_{ClCl} = Q'_{[KCl]} - Q'_{[ClCl]} = J_{Cl} - J_K = 304 - 99 = 205 \text{ kcal}.$$

Man erkennt, daß die höhere Ablösespannung des 3_{22}-Elektrons vom Cl gegenüber der des 4_{11}-Elektrons vom K der Grund dafür ist, daß die Bildungswärme von [Cl^+Cl^-] weit unter der von [K^+Cl^-] liegt. Noch nicht einzusehen ist dagegen, warum $2\,D_{Cl} > Q'_{[Cl^+Cl^-]}$, da eine modellmäßige Erfassung der Cl–Cl-Bindung noch nicht möglich ist.

Sodann fragen wir, ob die Rechnungen entscheiden können, ob das JCl (vgl. § 2, 1) eine nichtpolar oder eine polar aufgebaute Verbindung ist. Wir berechnen dazu die Bildungswärme Q' des polaren Salzes [J^+Cl^-] und vergleichen sie mit der gemessenen Bildungswärme Q des wirklichen JCl. Zur Berechnung nehmen wir ähnlich wie oben an, daß die Gitterenergie des Salzes [J^+Cl^-] annähernd gleich der von CsCl ist, da J^+ und Cs^+ im periodischen System Nachbarn desselben Edelgases sind, beide die Ladung 1 tragen und sich nur dadurch unterscheiden, daß im J^+ zwei 5_{22}-Bahnen nicht besetzt sind. Ersetzt man in Fig. 1 ein Cl- durch

ein J-Atom, so erhält man für die Bildungswärme Q' aus Atomen J und Cl:

$$Q'_{[J^+Cl^-]} = U_{CsCl} - J_J + E_J,$$
$$= 154 - 203 + 82 = +33 \text{ kcal}.$$

Mit $J_J = 230$[1]) folgt $Q' = +6$. Die von J. Thomsen[2]) gemessene Bildungswärme von flüssigem JCl aus [J] fest und $^1/_2(Cl_2)$ beträgt 5,8 kcal; Berthelot[2]) fand 6,8 kcal für die Bildung von festem [JCl]. Für die Schmelzwärme σ des [JCl] werden 2,3 bis 2,6 kcal angegeben, die Verdampfungswärme λ ist aus dem Siedepunkt 97 bis 101° auf 8 kcal zu schätzen. Die Sublimationswärme von [J] beträgt 7,5 kcal, $D_{Cl} = 27$, $D_J = 18$ kcal. Mit diesen Daten folgt für die experimentelle Bildungswärme Q des festen [JCl] aus Halogenatomen:

$$(J) + (Cl) = [JCl] + 59{,}3 \text{ (bis } 60{,}8) \text{ kcal}.$$

Das polare Salz $[J^+Cl^-]$ muß hiernach in die tatsächlich auftretende Verbindung [JCl] unter Abgabe von $Q - Q' =$ etwa 30 kcal[3]) übergehen. Man kann dieses Ergebnis dadurch prüfen, daß man unter Annahme nichtpolarer Bindung, wie sie in Cl–Cl vorliegt, rückwärts die Dissoziationswärme D_{JCl} für gasförmiges (JCl) berechnet und mit den entsprechenden Größen für Cl_2 und J_2 vergleicht.

$$D_{JCl} = Q'_{[JCl]} - \sigma - \lambda = 59{,}3 - 2{,}5 - 8 = 48{,}8 \text{ kcal}.$$

Dieser Wert 49 kcal für die Dissoziationswärme des (JCl) liegt gut zwischen den Zahlen für Cl_2 und J_2, die 54 bzw. 36 kcal lauten. Das Ergebnis der Rechnung spricht also entschieden gegen Annahme einer polaren Verbindung $[J^+Cl^-]$ und für Cl_2-artige nichtpolare Bindung. Das ist in Übereinstimmung damit, daß JCl auch in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften zwischen Cl_2 und J_2 und weitab etwa von CsCl steht[4]).

Im Hinblick auf den Inhalt des § 2 wäre es schließlich wünschenswert, daß man auch bei Stoffen wie BeO, BN, AlN, SiC usw. die energetischen Verhältnisse überblicken könnte. Man müßte hierzu wieder feststellen, bei welchem Bindungstypus, dem polaren Salze oder dem „tetraedrisch" verbundenen Stoffe, der energieärmere Zustand vorliegt.

---

[1]) J_J gibt Mackay, l.c., mit 230 kcal an. H. D. Smyth und K. T. Compton, Phys. Rev. **16**, 501, 1920, geben 203 kcal an.

[2]) Die Daten sind den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen.

[3]) Mit $Q' = 6$ folgt $Q - Q' = 54$ kcal.

[4]) Vgl. etwa Abeggs Handbuch der anorg. Chemie, IV, 2, S. 465 ff.

In Fig. 2 ist ein Kreisprozeß angegeben, aus dem man für den Fall des bereits besprochenen AlN (§ 2) alle Einzelheiten ablesen kann.

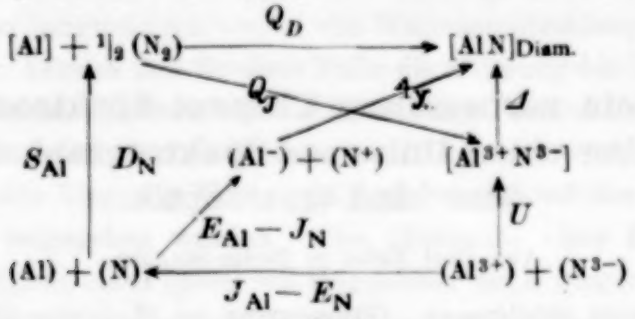


Fig. 2.

Hierin bedeuten, bezogen auf 1 g-Atom bzw. 1 Mol:

Q_D die Bildungswärme der existierenden diamantartigen Verbindung aus den Elementen.

Q_J die Bildungswärme } des hypothetischen Salzes $[Al^{3+}N^{3-}]$.
U die Gitterenergie }

$4y$ die Arbeit zur Trennung der vier tetraedrisch gelagerten Bindungen[1]) des AlN in Ionen Al^- und N^+.

Δ die Differenz der Energieinhalte von $[AlN]_{Diam.}$ und $[Al^{3+}N^{3-}]$.

S_{Al} die Sublimationswärme des [Al].

D_N die Dissoziationswärme des (N_2) pro g-Atom.

J_{Al} die Arbeit zur Ablösung der drei Valenzelektronen des Al.

J_N die Ablösearbeit für ein Elektron des N-Atoms.

E_{Al} die Elektronenaffinität des Al für die Aufnahme von 1 Elektr.

E_N „ „ „ N „ „ „ „ 3 „

Aus dem Kreisprozeß Fig. 2 ist abzulesen:

$$\Delta = Q_D - Q_J,$$
$$Q_D = 4y + E_{Al} - J_N - S_{Al} - D_N,$$
$$Q_J = U - J_{Al} + E_N - S_{Al} - D_N,$$
$$\Delta = 4y + E_{Al} - J_N - U + J_{Al} - E_N.$$

Die Bedingung dafür, daß Δ positiv wird, d. h., daß das polare Salz $[Al^{3+}N^{3-}]$ in das $[AlN]_{Diam.}$ übergeht, lautet:

$$Q_D > Q_J;\ 4y + E_{Al} - J_N > U - J_{Al} + E_N.$$

Da von diesen Größen y, E_{Al}, U und E_N unbekannt und nur größenordnungsmäßig zu schätzen sind, ist es noch nicht möglich, das Nichtauftreten von $[Al^{3+}N^{3-}]$ auch zahlenmäßig einzusehen.

Würzburg, Chem. Inst. d. Univ.

München, Inst. f. theoret. Physik d. Univ., November 1925.

[1]) Vgl. K. Fajans, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 643, 1920.

Über ein verbessertes Ultrarot-Spektrometer und über einen Universal-Spektrographen mit Glas- und Quarzoptik.

Von Carl Leiss in Berlin-Steglitz.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1926.)

Es wird beschrieben: 1. Ein nach Vorschlägen von Prof. C. Schäfer konstruiertes Ultrarot-Spektrometer für Messungen bis etwa 15 μ, bei dem a) zur Verdopplung der Dispersion auch zwei Prismen angewendet werden können, bei dem b) die Drehung des Dispersionssystems durch eine „Schraube ohne Ende" mit großer Teiltrommel erfolgt und bei welchem c) neuartige symmetrische Spalte zur Anwendung gelangen. 2. Ein Universal-Spektrograph mit Glas- und Quarzoptik für Aufnahmen vom Rot (etwa 700 mμ) bis zum Ultraviolett von 200 mμ, wobei die Prismen schnell und sicher gegeneinander ausgewechselt werden können und als Objektive für beide Fälle Quarzlinsen dienen.

1. Ultrarot-Spektrometer.

Ebenso wie bei dem bekannten Rubensschen Ultrarot-Spektrometer handelt es sich hier um ein festarmiges Spektrometer, bei dem also die Spiegelfernrohre während der Messungen feststehen und das Dispersionssystem gedreht wird.

Das Dispersionssystem besteht aus einem oder zwei Steinsalzprismen[1]) P_1 und P_2 von 60° mit Wadsworth-Spiegel W. Der Übergang von einem zu zwei Prismen vollzieht sich rasch und einfach.

Die Drehung des Dispersionssystems weicht wesentlich und vorteilhaft von den bisherigen Konstruktionen ab. Der sonst übliche Kreis mit Nonius ist durch eine „Schraube ohne Ende", ähnlich wie bei Teilmaschinen, ersetzt. Eine Umdrehung der Schraube entspricht einem Grad. Die Grade sind zur Ablesung der vollen Schraubenumdrehungen auf dem Kreisbogenstück K aufgetragen. Auf der Schraube sitzt eine etwa 8 cm große, in 120 Teile geteilte Trommel T, so daß man 30″ direkt ablesen kann. Ein 30″-Intervall ist 2,5 mm groß, die Ablesung ist also sehr bequem und zuverlässig und eine Lupe (wie bei Nonienablesung) ist

[1]) Wenn besonderer Wert auf Untersuchungen von der Grenze des sichtbaren Rot bis etwa 4 μ gelegt wird, dann empfiehlt sich wegen der höheren Lichtdurchlässigkeit ein Quarz-Prisma.

nicht erforderlich. Diese Einrichtung zur Drehung des Dispersionssystems und die neue Art der Ablesung wurde deshalb gewählt, weil bei exakten Messungen im langwelligen Gebiet die Wärmeausstrahlungen des Körpers schädlich sein können und für diese Fälle die Ablesung der Drehungswinkel aus einer gewissen Entfernung mit Hilfe eines Fernrohres erfolgen kann. Eventuell kann auch für die Drehung des Dispersionssystems aus größerer Entfernung eine biegsame Welle zum Aufklemmen auf den Drehknopf der Trommel T beigegeben werden. Die „Schraube ohne Ende" kann im Augenblick durch einen Hebel mit Gegenfeder bei a ausgeschaltet und das Dispersionssystem für die erste Einstellung usw. freihändig gedreht werden.

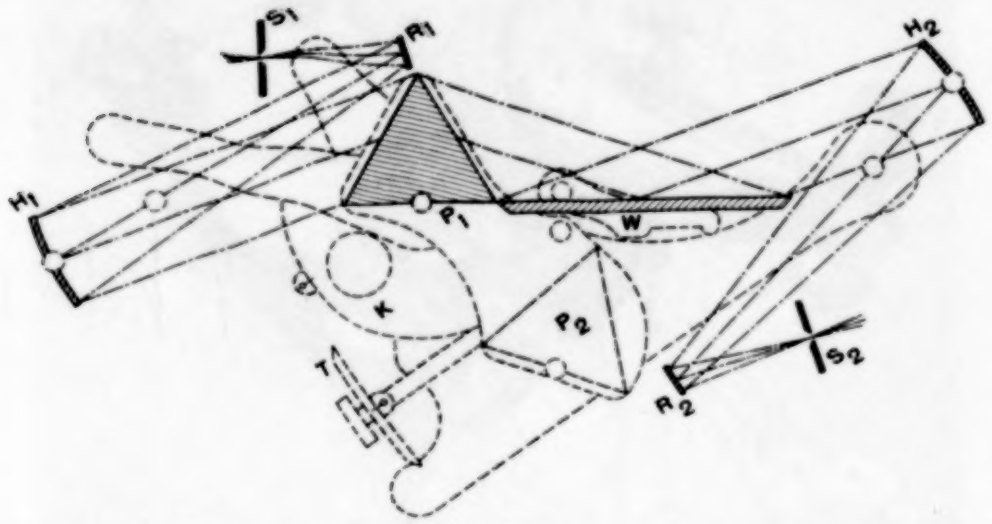


Fig. 1. Ultrarot-Spektrometer: Schematische Darstellung der Anordnung beim Gebrauch des Instrumentes mit einem Prisma (P_1). Das Prisma P_2 liegt außerhalb des Strahlenganges.

Ebenso kann nach Lösen eines Ringes (in den Figuren nicht ersichtbar) unter dem Kreisbogenstück K das Kreisbogenstück noch allein gedreht werden.

Als Fernrohre dienen Spiegelfernrohre mit den Konkavspiegeln H_1 und H_2 von $f = 35$ cm und 6 cm Durchmesser. Als Konkavspiegel können Glasspiegel mit Oberflächenversilberung, Nickelspiegel durch Kathodenzerstäubung hergestellt, und Stahlspiegel verwendet werden. Sowohl die Hohlspiegel als auch der Planspiegel W sind in zwei zueinander senkrechten Richtungen nach Art des im Lehrbuch der praktischen Physik von F. Kohlrausch, 14. Aufl., S. 277 vorgeschlagenen Prismatisches justierbar. Diese Art der Justierung ist (weil sie in zwei zueinander senkrechten Richtungen erfolgt) vorteilhafter als die bisher gebräuchliche mit zwei Schrauben und einer Gegenfeder.

Damit der bei schräg stehenden Hohlspiegeln bedingte Astigmatismus möglichst gering wird, schließen der einfallende und austretende Strahl einen tunlichst kleinen Winkel ein. Zu diesem Zweck sind die Fernrohre gebrochen, wie es die schematische Darstellung (Fig. 1 und 3) zeigt. Vom Eintrittsspalt S_1 fällt das Licht unter kleinem Winkel auf einen kleinen Planspiegel R_1, wird von diesem nach dem Hohlspiegel H_1 und von diesem dann nach dem Prisma P_1 reflektiert. Nach dem Durchtritt durch das

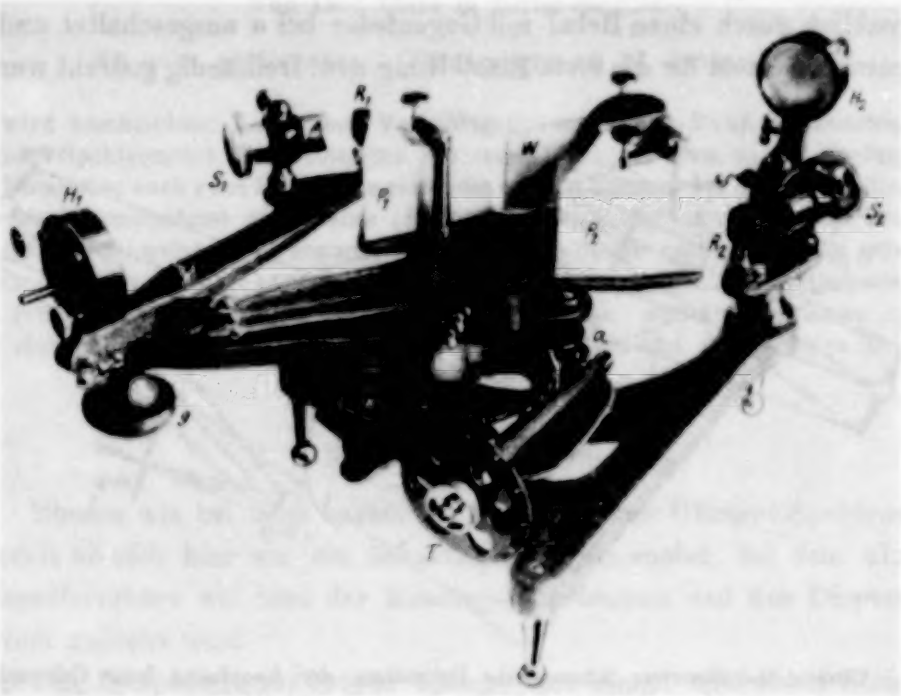


Fig. 2.
Ultrarot-Spektrometer: Gesamtansicht des Instrumentes bei Anwendung von einem Prisma (P_1).

Prisma oder durch die Prismen erfolgt der Strahlenverlauf umgekehrt wie zuvor.

Die Spalte S_1 und S_2 sind drehbar und klemmbar und für die genaue Fokussierung in kurze Hülsen einsteckbar und in diesen verschiebbar. In ihrer Form weichen diese Spalte merklich und vorteilhaft von den bisherigen ab; sie sind symmetrisch und haben auch eine Einrichtung zur symmetrischen Höhenbegrenzung. Die größte Öffnung (Breite) beträgt 3 mm, die größte Höhe 2 cm. Beide Einstellungen geschehen weder freihändig noch durch Schrauben, sondern durch zwei geränderte drehbare Ringe; Breite und Höhe sind an einer Teilung auf dem zylindrischen Rand der Spalte ablesbar.

Die Anordnung des Instrumentes bei Gebrauch desselben mit einem Prisma und mit zwei Prismen zeigen die Fig. 1 bis 4. Die Fig. 1 und 3 veranschaulichen den Strahlengang und die Stellung der Spiegelarme, der Prismen und des Wadsworth-Spiegels usw. S_1 und S_2 sind die Spalte, R_1 und R_2 die Reflexionsspiegel, H_1 und H_2 die Hohlspiegel, P_1 und P_2 die beiden Prismen, W der Wadsworth-Spiegel, T die Schraubentrommel der Meßschraube und K der Kreisbogen. Die in den Fig. 1 und 3 an-

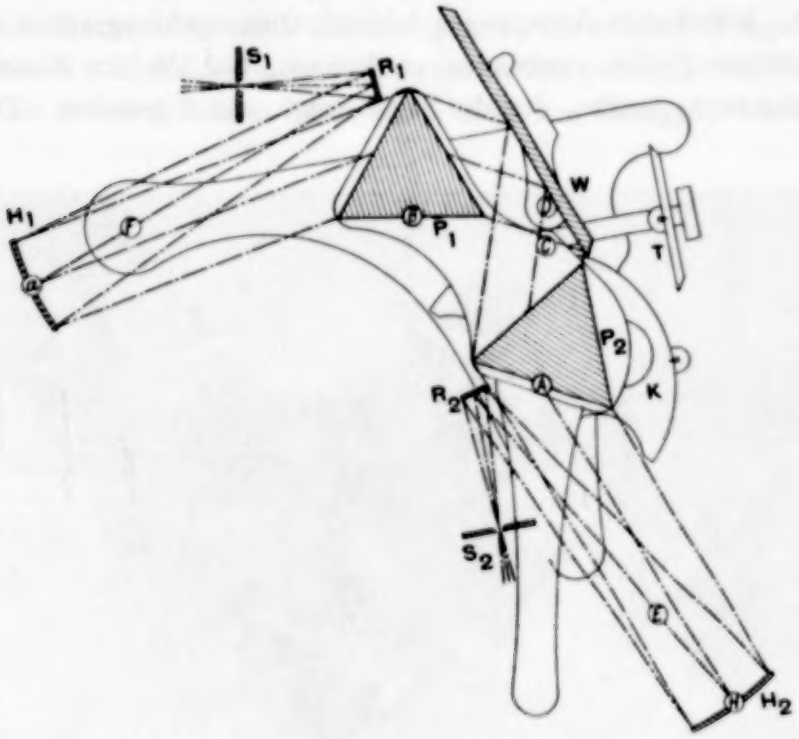


Fig. 3. Ultrarot-Spektrometer: Schematische Darstellung der Anordnung beim Gebrauch des Instrumentes mit zwei Prismen P_1 und P_2.

gedeuteten kleinen Kreise (in Fig. 3 = *a*, *F*, *B*, *D*, *C*, *A*, *E*, *H*) sind die Drehungsmittelpunkte der Hohlspiegel H_1 und H_2, der Drehungsarme für die Hohlspiegel, der Prismen P_1 und P_2 des Wadsworth-Spiegels W und des an dem Kreisbogen K sitzenden und mittels der Schraube T drehbaren Prismatisches. Alle diese Drehungen sind klemmbar.

Dieses Ultrarot-Spektrometer wird auch in etwas vereinfachter Form, für ein Prisma eingerichtet, hergestellt. Die Fernrohre sind dabei nicht „gebrochen", sondern geradlinig. Im übrigen ist der Aufbau dieses vereinfachten Instrumentes der gleiche.

Die Dispersion eines Steinsalz-Prisma von 60° beträgt:

a) von $C\,(656\,\mathrm{m}\mu) - H\,(396{,}8\,\mathrm{m}\mu) = 2^\circ 38'$,

b) von $H_1 - 15\,\mu$ = etwa $7^\circ 50'$.

2. Universal-Spektrograph für das Gebiet von 200 mμ bis zum Rot.

Einleitung. Die allgemein gebräuchlichen Spektrographen sind entweder Apparate mit Glasoptik für das sichtbare Gebiet oder Apparate mit Quarzoptik für das U. V.-Gebiet. Spektrographen für beide Gebiete ohne sonderliche Umgestaltungen und Neujustierungen sind mir nicht bekannt. Mehrfachen Anregungen folgend, Quarzspektrographen auch für das sichtbare Gebiet verwenden zu können, bin ich der Konstruktion eines solchen Apparates, den die Fig. 5 zeigt, näher getreten. Die Kon-

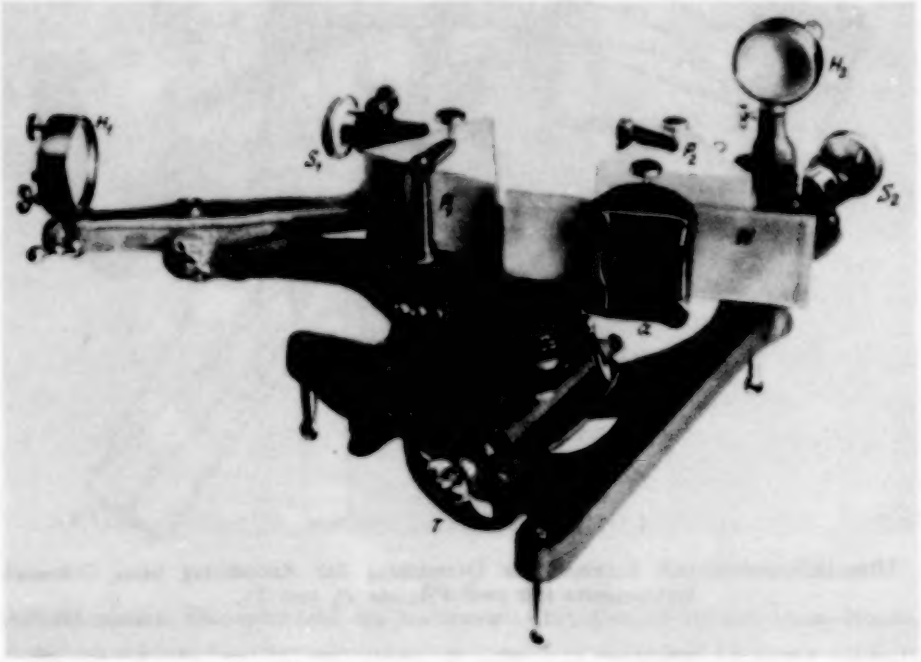


Fig. 4. Ultrarot-Spektrometer: Gesamtansicht des Instrumentes bei Anwendung von zwei Prismen (P_1 und P_2).

struktion dieses Apparates nimmt gleichzeitig auch auf eine weitergehende Verwendung Rücksicht. So wünscht man z. B. heute auch Substanzen der verschiedensten Art auf ihr Verhalten in den verschiedenen Spektralregionen subjektiv untersuchen und auch mit Thermosäule meßbar verfolgen zu können. (Hierüber wird am Schlusse dieser Mitteilungen noch die Rede sein.)

Die gebräuchlichen mit Glas- oder Quarzoptik eingerichteten Apparate lassen sich aus verschiedenen Gründen für beide Zwecke nicht gut ver-

einigen. Bei den Glasapparaten werden zumeist achromatische Objektive verwendet, bei denen dann die Platte (Negativ) senkrecht oder nahezu senkrecht zur Linsenachse der Kamera steht. Bei Quarzapparaten hingegen kommen nur einfache Linsen als Objektive zur Anwendung, die eine sehr starke Neigung der Platte zur Linsenachse bedingen. Dieser Winkel zwischen Linsenachse und Platte beträgt etwa 27°.

Die Vereinigung beider Apparate führte ich folgendermaßen aus: Als Objektive kommen für alle Fälle nur Quarzobjektive in Frage. Sollen die Objektive zu Aufnahmen im sichtbaren Gebiet gebraucht werden, dann werden sie in ihren Rohren durch einen einfachen Handgriff bis zum An-

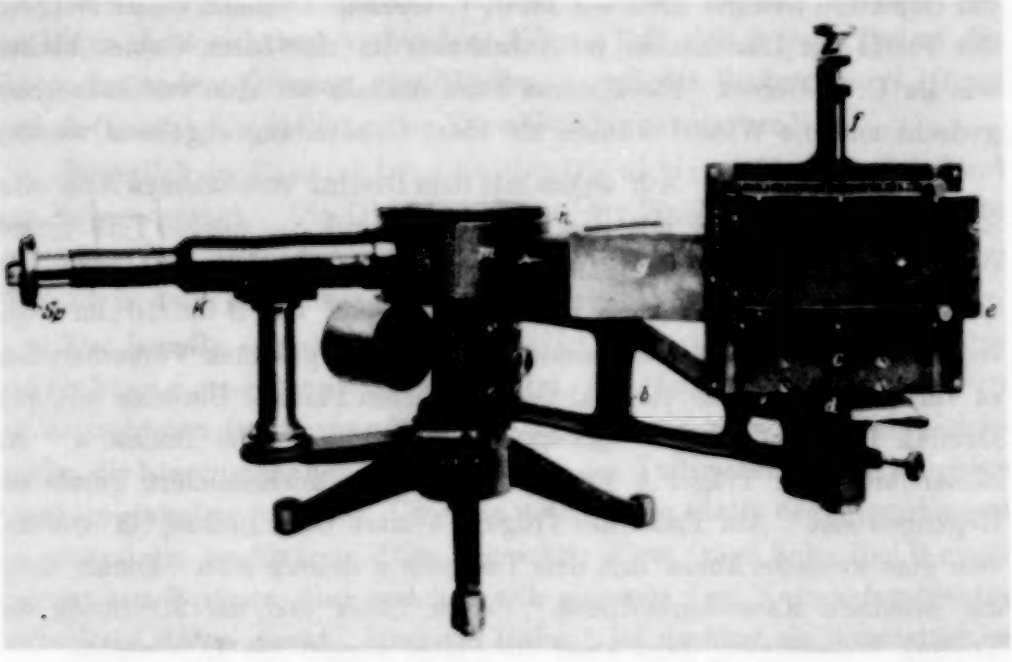


Fig. 5.
Universal-Spektrograph mit Glas- und Quarzoptik für das Gebiet von 700 bis 200 mμ.

schlag in der Richtung des Prismas (durch G gekennzeichnet) verschoben, so daß ihr Abstand vom Spalt und von der Plattenmitte ihrer Brennweite etwa für F entspricht. Für Aufnahmen im Ultraviolett werden sie in der Richtung Spalt—Platte bis zu einem Anschlag (durch Q gekennzeichnet) in jene Stellung gebracht, in welcher der Abstand der Linsen gleich ihrer Brennweite für etwa 275 mμ ist. Dieses Gebiet liegt dann ungefähr in der Plattenmitte.

Die beiden Prismen aus Glas und aus Quarz sitzen je auf einem besonderen Tisch, mit dem sie auswechselbar und genau orientiert in das Prismengehäuse eingesetzt werden können.

Wegen der verschiedenen Ablenkung des Glas- und des Quarzprismas muß auch in beiden Fällen der Winkel zwischen Kollimator- und Kameraachse verschieden sein. Dazu ist der die Kamera tragende Arm um den entsprechenden Betrag schwenkbar. Die Winkel sind an einem Bogenstück abzulesen, außerdem werden beide Stellungen durch Anschläge markiert. Schließlich ist es auch noch nötig, die Kamera selbst zu schwenken, denn der Winkel zwischen Linsenachse und Platte ist in beiden Fällen auch verschieden. Im sichtbaren Gebiet sind die Fokusdifferenzen der Objektive weniger groß wie im U. V.-Gebiet. Deshalb ist die Neigung der Platte zur Linsenachse bei Aufnahmen im sichtbaren Gebiet kleiner wie im U. V.-Gebiet. Die Kamera kann deshalb um eine vertikale Achse gedreht und die Winkel können an einer Gradteilung abgelesen werden.

Beschreibung. Auf einem mit dem Dreifuß verbundenen Arm sitzt der Spaltkollimator *K* mit dem Mikrometerspalt *Sp*, dessen Teiltrommel 0,01 mm angibt. Vor dem Spalt befindet sich ein Schlitten mit keilförmiger Öffnung, mit dem man nach Belieben den Spalt von 0 bis 10 mm Höhe begrenzen kann. Das ist besonders wichtig bei größeren Versuchsreihen in Verbindung mit der vertikal verschiebbaren Platte. Um eine mit dem Dreifuß fest verbundene konische Achse dreht sich die Buchse *a*. An dieser sitzt der Träger *b* für die Kamera *c*, ausbalanciert durch ein Gegengewicht. Am Ende des Trägers *b* sitzt eine Buchse, in welcher sich eine konische Achse mit dem Teilkreis *d* drehen läßt. Dieser trägt die drehbare Kassettenlaufbahn. Fallen Index und der 90°-Strich der Teilung *d* zusammen, dann steht die Platte normal zur Linsenachse.

Die Kassette ist für ein Plattenformat von 6×13 cm eingerichtet; sie ist nicht direkt in den Kassettenhalter einlegbar oder einschiebbar, sondern unter Vermittlung einer zwischen zwei Kulissen in die Kassetten-Laufbahn einschiebbaren Platte *e*. Auf die Gründe hierfür kommen später noch zu sprechen.

Für Reihenaufnahmen kann die Platte vertikal (in der Richtung der Spektrallinien) durch die Schraube *f* mit 3 bzw. 6 mm Steigung verschoben werden. In den Mantel der Schraubentrommel sind zwei um 180° voneinander entfernte Kerben eingeschnitten, in welche ein federnder Zahn einfällt und so jede halbe Umdrehung, die einer Verschiebung der Platte von 1,5 bzw. 3 mm entspricht, anzeigt. Die Schraubenumdrehungen

bzw. die Anzahl der Aufnahmen werden an einer Teilung auf der einen Kulisse der Kassettenlaufbahn abgelesen.

Mit der Rückseite des um eine vertikale Achse drehbaren Kassettenträgers ist ein oben und unten verschlossenes Gehäuse *g* verbunden, welches von dem am Objektivrohr befestigten kreisförmigen Mantel so umschlossen wird, daß sich zwischen beiden noch ein geringer gleichmäßiger Spielraum befindet. Ein lichtdichter Abschluß zwischen beiden einander zugekehrten Mantelflächen ist durch einen auf der einen Innenfläche befestigten Samtstreifen usw. hergestellt. In dem Zylindermantel des Gehäuses *g* befinden sich zwei runde Öffnungen, die eine zum Gebrauch bei Aufnahmen mit dem Glasprisma, die andere zum Gebrauch beim Arbeitend mit dem Quarzprisma bestimmt. Durch eine mit einem Drehknopf (in der Figur nicht sichtbar) verbundene Klappe läßt sich je nach Bedarf die eine oder andere Öffnung verschließen, wobei die Buchstaben *G* (Glas) und *Q* (Quarz) die Stellung der Verschlußklappe angeben[1]).

Bezüglich der Einrichtung beider Objektive ist bereits einleitend das Nähere gesagt. Die Objektive haben für Na-Licht eine Brennweite von 30 cm bei einer freien Öffnung von 40 mm (1:7,5); das Öffnungs-Verhältnis kann indes maximal auf 1:5 erhöht werden.

Das jeweils erforderliche Prisma ist von einer Verdunklungseinrichtung umgeben, die es gestattet, die photographischen Arbeiten im beleuchteten Raum auszuführen. Diese Einrichtung gestattet gleichzeitig, die Linsenachse der Kamera mit der des Kollimators unter beliebige Inzidenzwinkel zu bringen. Über die untere feste Platte des Prismatisches ist zentral die geschwärzte Hülse *k* gesetzt; diese trägt links (bei *l*) einen rohrartigen Fortsatz, über welchen sich eine vor dem Kollimatorobjektiv befindliche Röhre steckt. Über der Hülse *k* ist drehbar ein Bogenstück *m* eingesetzt, über dessen rechts befindlichen Rohransatz (bei *n*) sich die vor dem Kameraobjektiv angebrachte Röhre stülpt. Bei der Drehung der Kamera *c* um die zentrale Achse folgt die Hülse *m* den Bewegungen des Trägerarmes. Zu diesem Zweck befindet sich in der Hülse *k* ein länglicher Ausbruch. Über die Verdunklungskappe stülpt sich ein Deckel.

---

[1]) In der ZS. f. Instrkde. **17**, 322, 1897, und **18**, 325, 1898, habe ich seinerzeit die ersten, nach Vorschlägen von Dr. V. Schumann ausgeführten Quarzspektrographen beschrieben. Jene Apparate besaßen auch bereits einen drehbaren Kassettenträger. Diese Konstruktion ließ sich aber bei diesem neuen Apparat nicht anwenden, weil sie eben nur auf die Verwendung der Apparate als Spektrographen Rücksicht nahm. Außer der Kassette ließen sich in der Kamera andere Vorrichtungen, wie sie heute erwünscht sind, nicht anbringen.

Um auch Koinzidenzaufnahmen mit dem Apparat ausführen zu können, kann ein Blendschieber nach Art der Fig. 6, welcher vor dem Spalt an Stelle des eingangs erwähnten Blendschiebers einschiebbar ist, beigegeben werden. Steht der Schieber in der Richtung O über dem Spalt, dann erfolgt die Aufnahme eines Spektrums, von dem die Wellenlängen der wichtigsten Linien bekannt sind, und wir erhalten auf der Platte das Spektrum O_1. Sodann verschiebt man den Schieber, daß die Richtung V über dem Spalt liegt und macht in dieser Stellung die zwei Vergleichsaufnahmen V_1 und V_2, wobei das eine Vergleichsspektrum dicht über, das andere dicht unter dem „Original"-Spektrum O_1 liegt, so daß die Wellenlängen des Vergleichsspektrums mit Sicherheit ermittelt werden können[1]).

Die Länge der Spektren beträgt mit Glas- und Quarzoptik: a) im sichtbaren Gebiet von 580 bis 360 mμ = etwa 6.5 cm, wobei die

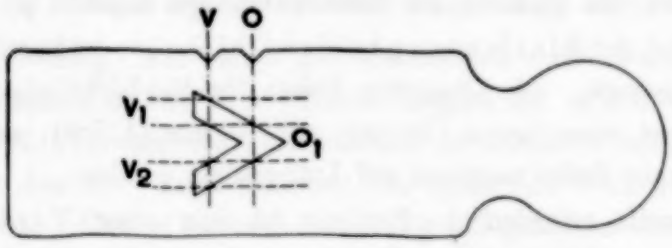


Fig. 6. Vorrichtung am Spalt für Koinzidenzaufnahmen.

Cd-Linie Nr. 9 = 360,8 mμ bei etwas längerer Belichtung deutlich auf der Platte zu erkennen ist; b) im U. V.-Gebiet von 500 bis 200 mμ = etwa 9 cm.

Verwendung des Apparates für andere Zwecke. Auf der durch die Schraube f vertikal zu bewegenden Kassettenlaufbahn befinden sich zwei Kulissen, in welche sich (wie eingangs erwähnt) eine Metallplatte e einschiebt, welche die Kassette trägt. Die obere Kulisse dieser Metallplatte ist mit einer Millimeter- oder Wellenlängenteilung versehen. An Stelle dieser die Kassette tragenden Metallplatte lassen sich nun andere ähnliche Metallplatten, die oben einen verstellbaren Index tragen, einschieben, auf denen nun je nach Bedarf eine Thermosäule oder Küvetten, Röhren u. dgl. zur Untersuchung von Substanzen, befestigt werden können. Handelt es sich dabei um phosphoreszierende

[1]) Durch Vertikalverschieben der Platte können zuverlässige Koinzidenzaufnahmen nicht gemacht werden, weil nicht anzunehmen ist, daß sich der die Platte tragende Schlitten mit der erforderlichen Genauigkeit parallel des Spaltes bzw. der Spektrallinien verschiebt.

Substanzen, dann ist es nötig, diese Substanzen durch eine der beiden Öffnungen in dem Lichtschutzkasten *g* von der Hinterseite der Kamera her zu beobachten[1]). Als Lichtquelle benutzt man für diese letzteren Arbeiten in Ermangelung eines kontinuierlichen Spektrums im U. V.-Gebiet das Eisenlicht, entweder die Eisenbogenlampe oder eine gewöhnliche Bogenlampe mit eisenpräparierter Positivkohle.

Schließlich sei für die Aufnahme von Absorptionsspektren noch eine Einrichtung erwähnt, die sich zwischen Lichtquelle und Spalt befindet. Es handelt sich dabei um eine ähnliche Beleuchtungseinrichtung, wie sie F. Martens für das Spektrometer König-Martens angegeben hat. Fig. 7 gibt eine schematische Darstellung der von Dr. H. Schulz

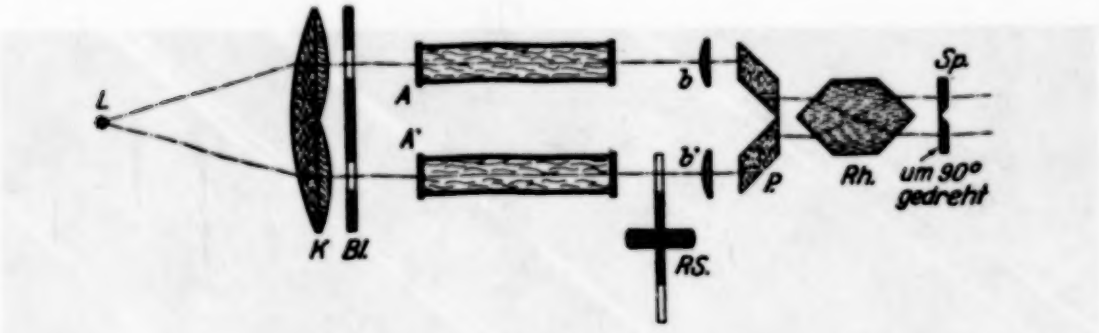


Fig. 7.
Beleuchtungseinrichtung mit Quarzoptik für die Aufnahme von Absorptionsspektren usw.

(Göttingen) vorgeschlagenen Anordnung. *L* ist die Lichtquelle (Eisenlichtbogen usw.), *K* das aus drei Quarzlinsen bestehende Kondensorsystem. Das erste Glied dieses Kondensors (die größere der drei Linsen) steht um ihre Brennweite von *L* entfernt. Die beiden kleineren Linsen machen die Strahlen parallel. Durch die nach den Linsen folgende Doppelblende *Bl* werden dann zwei vollkommen identische parallele Strahlenbündel im Abstand von 3 cm erhalten, in deren Weg die Absorptionsgefäße (Küvetten) *A* zu stellen sind. Sodann folgt der rotierende Sektor *S* zur meßbaren Schwächung des einen (unteren) Strahlenbündels.

Durch die gleichfalls aus Quarz gefertigten beiden Parallelepipede *P* und den Rhombus *Rh* werden dann die beiden Strahlenbündel derart zusammengebracht, daß wir im Spektrographen ein Bild der beiden Spektra

[1]) Vgl. z. B. Erich Tiede und Arthur Schlede, Über mit seltenen Erdmetallen aktivierte Magnesiumsulfidphosphate, Experimentalstudie, Ann. d. Phys. (4) **67**, 573—580, 1922.

dicht übereinander erhalten. Vor den Parallelepipeden P, und mit deren Fassung verbunden, befinden sich noch zwei Quarzlinsen b und b_1, um die beiden Strahlenbündel, und zwar jedes für sich, konvergent zu machen. Diese Linsen sitzen in einer gemeinsam verschiebbaren Doppel-Röhre, die eine Wellenlängenteilung (200, 250, 300, 350, 400 und 500 mμ) trägt, so daß man sie für die betreffende Lichtart, die für den Versuch benutzt werden soll, auch fokussieren kann.

Befestigt werden die einzelnen Teile dieser Einrichtung auf einer optischen Bank unter Vermittlung der bekannten Reiter.

Im Anschluß an die vorstehende Beschreibung des Universal-Spektrographen möge noch eine von Dr. Wetthauer (Physikalisch-Technische

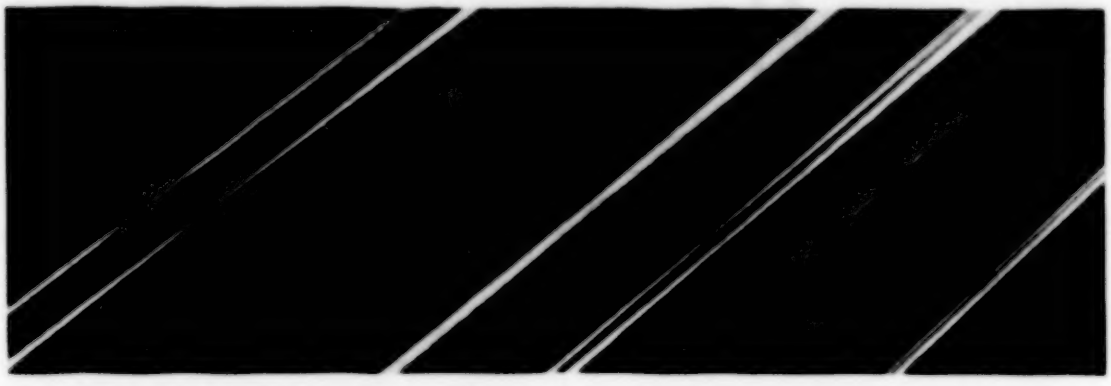


Fig. 8.
Hg-Spektrogramm, aufgenommen mittels der Wetthauerschen Einrichtung.
Flintglasprisma 60°, plankonvexe Kameralinse von $f = 60$ cm.

Reichsanstalt, Charlottenburg) ersonnene neuere Einrichtung kurz besprochen werden, die es gestattet, in einer sehr einfachen und sinnreichen Art jeden Spektrographen auf seine Leistungsfähigkeit und seine Justierung zu prüfen. Wetthauer verwendet zu diesem Zweck eine gegen die Horizontale zur Linsenachse stark geneigte photographische Platte (Negativ). Macht man nun mit Hilfe dieser Platte eine Aufnahme, dann werden auf der Platte naturgemäß sehr lange Spaltbilder bzw. Spektren mit sehr langen Linien entstehen. Die auf diese Weise erhaltenen Spaltbilder oder Spektrallinien sind nicht auf ihrer ganzen Länge gleich breit und haben ihre schmalste Stelle (höchste Schärfe) dort, wo die Schicht der photographischen Platte bei der Aufnahme den Ort des Spaltbildes für die betreffende Wellenlänge schnitt. Verbindet man alle diese Punkte höchster

Schärfe miteinander, so wird z. B. in den Fällen, in denen — wie bei Quarzspektrographen — nicht achromatische Linsen angewendet werden, die Verbindungslinie keine Gerade, sondern ein Bogen sein.

Auf der gegen die Horizontale geneigten Platte wird man auch sofort erkennen, ob die sonst vertikal stehende Platte den richtigen Winkel mit der Linsenachse bildet. Ferner gibt eine solche Aufnahme sehr augenfällig Aufschluß über das Auflösungsvermögen des betreffenden Spektrographen, und die Aufnahme zeigt auch sofort, was der Apparat im Höchstfalle an Definition zu leisten vermag und wie die Justierung durchgeführt ist oder wie sie durchgeführt werden muß.

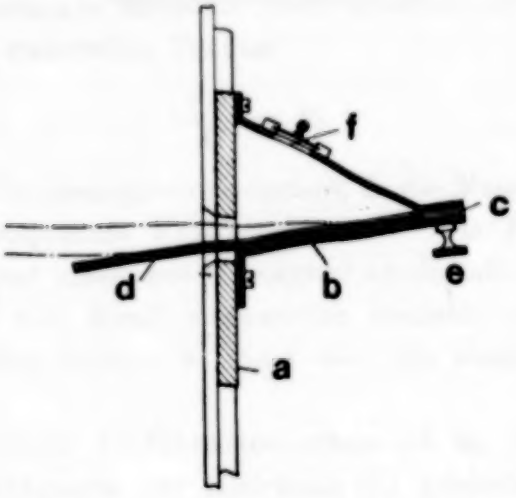


Fig. 9.
Wetthauersche Kassetteneinrichtung für Spektrographen.

Fig. 8 zeigt eine von Dr. Wetthauer mit einem Spektrographen, dessen plankonvexe Kameralinse eine Brennweite von 60 cm hatte, gemachte Aufnahme, während Fig. 9 die Anordnung der Wetthauerschen Einrichtung veranschaulicht. *a* ist eine Platte, die an Stelle der Kassette oder der Kassettengrundplatte in die Kamera oder Kassettenlaufbahn eingeschoben werden kann. Auf *a* sitzt die zur Horizontalen stark geneigte Platte *b*, welche die zwei Kulissen *c* für die Kassette *d* trägt. Die Kassette kann, nachdem sie bis zu einem Anschlag eingeschoben ist, durch die Schraube *e* festgeklemmt werden. Über der Kassette *d* befindet sich ein Lichtschutzkasten *f*, der durch Samt oder Plüsch gegen die Kassette abgedichtet ist. Es empfiehlt sich, bei Aufnahmen dieser Art den Spalt auf 2 bis 3 mm Höhe abzublenden.

Auf jede Platte können zwei Aufnahmen — eventuell mit verschiedener Belichtungsdauer — gemacht werden. Nachdem die erste Aufnahme gemacht ist, muß die Platte in der Kassette herumgedreht werden, um die zweite Aufnahme zu machen.

Zur Einstellung und Beobachtung des Spektrums kann in die Kassette an Stelle der Platte ein weißer Karton eingelegt werden. Die Beobachtung erfolgt dann von oben durch eine verschließbare Öffnung (bei *f*) in dem Lichtschutzgehäuse über der Kassette.

Zur Mechanik der Lichtquanten.

Von **K. Schaposchnikow** in Iwanowo-Wosnessensk.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1926.)

Es wird hier angenommen, daß ein Lichtquant immer mit konstanter Geschwindigkeit sich bewegt, und zwar — unter Einwirkung einer Kraft — nach der Differentialgleichung: $\frac{h}{c}\frac{dv}{dt} = F$. Es wird von diesem Standpunkt aus eine quantitative Erklärung der Absorption und Emission des Lichtes gegeben, die mit den Zusammenstößen Lichtquant—Elektron verknüpft ist. Zuletzt wird die Theorie der Lichtablenkung im Gravitationsfeld angewandt.

W. S. Fedoroff und ich[1]) zeigten, daß die Verallgemeinerung der Prinzipien der klassischen Mechanik unter anderem zu folgendem Falle der Bewegung des materiellen Punktes

$$c\frac{dm}{dt} = F_t \tag{1}$$

führt. Hier ist c die Grenzgeschwindigkeit, m die Masse des materiellen Punktes, F_t die tangentiale Kraftkomponente. Die Formel (1) besagt folgendes: wenn auf einen mit Grenzgeschwindigkeit sich bewegenden materiellen Punkt eine Kraft einzuwirken beginnt, so ändert sie die Masse des materiellen Punktes m, nicht aber den absoluten Wert seiner Geschwindigkeit.

In meinen weiteren Ausführungen nehme ich an, daß die Zustandsbewegung des Lichtquants der Gleichung (1) gehorcht, wobei ich die Grenzgeschwindigkeit c der des Lichtes im luftleeren Raume gleichsetzte.

Das Lichtquant hat die Energie $h\nu$. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie können wir schreiben:

$$F_t c\,dt = h\,d\nu.$$

Ein Vergleich mit der Formel (1) ergibt:

$$c^2\,dm = h\,d\nu.$$

Hieraus und aus der Annahme, daß der Masse $m = 0$ die Energie $E = 0$ entspricht, folgt

$$c^2 m = h\nu, \qquad m = \frac{h\nu}{c^2}.$$

Somit bekommen wir den Impuls des Lichtquants:

$$mc = \frac{h\nu}{c}.$$

[1]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **32**, 664, 1925; **34**, 402, 1925.

Zuerst will ich mich auf die sehr interessante Arbeit von Ornstein und Burger[1]) beziehen, die vom elastischen Zusammenstoß des Lichtquants mit dem Elektron handelt. Während dieses Zusammenstoßes geht der Lichtquantenimpuls $\frac{h\nu}{c}$ in $\frac{h\nu'}{c}$ über. Wenn die Dauer des Zusammenstoßes dt ist, so haben wir

$$\frac{h\nu'}{c} - \frac{h\nu}{c} = F_t dt$$

oder

$$\frac{h}{c}\frac{d\nu}{dt} = F_t, \tag{2}$$

wo F_t die Kraftkomponente längs der vom Lichtquant während des Zusammenstoßes beschriebenen Bahn ist. In der Fig. 1 ist diese Bahn dargestellt. Die Bewegungsrichtung des Lichtquants ist durch die Pfeile angegeben, E ist diejenige des Elektrons, F_t die tangentiale Kraftkomponente. Die Änderung der Bewegungsrichtung wird durch die Normalkomponente F_n bedingt. Während der ganzen Bewegungsdauer bleibt der absolute Wert der Geschwindigkeit des Lichtquants unverändert. Stellen wir uns nun vor, daß das Lichtquant beim Zusammenstoß mit dem Elektron diesem einen Teil seines Impulses abgibt. In diesem Falle wird auf Grund des Impulserhaltungssatzes ν' kleiner sein als ν, wir bekommen eine Rotverschiebung (für das sichtbare Licht) mit gleichzeitiger Ablenkung des Lichtstrahls. Wenn aber umgekehrt das Elektron beim Zusammenstoß einen Teil seines Impulses an das Lichtquant abgibt, so findet nach dem Zusammenstoß eine Violettverschiebung statt und wiederum gleichzeitig eine Ablenkung des Lichtstrahls. Wir wollen auf dies Resultat unsere Aufmerksamkeit lenken, da wir auch später noch auf etwas Ähnliches stoßen werden.

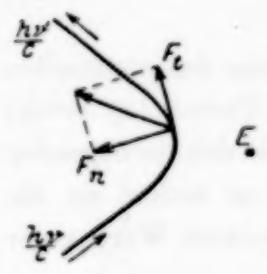


Fig. 1.

Den Ausdruck für die Normalkomponente der Kraft können wir leicht finden, wenn wir annehmen, daß der Impuls

$$G = \frac{h\nu}{c}$$

Vektorcharakter besitzt. In diesem Falle ist

$$G_x = \frac{h\nu}{c}\cos\alpha, \quad G_y = \frac{h\nu}{c}\sin\alpha,$$

[1]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **20**, 345 und 351, 1924.

wo α den Winkel zwischen der Richtung der Tangente und der Achse x bedeutet.

Hieraus folgt:

$$F_x = \frac{d\,G_x}{dt} = \frac{h}{c}\frac{d\nu}{dt}\cos\alpha - \frac{h\nu}{c}\sin\alpha\frac{d\alpha}{dt},$$

$$F_y = \frac{d\,G_y}{dt} = \frac{h}{c}\frac{d\nu}{dt}\sin\alpha + \frac{h\nu}{c}\cos\alpha\frac{d\alpha}{dt}.$$

Andererseits haben wir:

$$F_t = F_x\cos\alpha + F_y\sin\alpha,$$

$$F_n = -F_x\sin\alpha + F_y\cos\alpha,$$

und somit bekommen wir für F_t den Ausdruck (2), für F_n:

$$F_n = \frac{h\nu}{c}\frac{d\alpha}{dt}. \tag{3}$$

Die Basis dieser neuen Mechanik ist selbstverständlich die auf diesem Gebiete epochemachende Arbeit von Compton[1]) über die Zerstreuung der Röntgenstrahlen. Compton sowie Debye[2]) lassen einen vorsichtigeren Standpunkt in ihren Arbeiten durchblicken: sie sprechen eigentlich von der Impulsübertragung von einem Lichtquant auf ein anderes. Diese findet bei der Begegnung des ersten Lichtquants mit dem Elektron statt, wobei letzteres seinerseits ein zweites Lichtquant herausschleudert. Formell ist das derselbe elastische Zusammenstoß, den wir schon betrachtet haben. Und da wir niemals in die Einzelheiten des soeben beschriebenen Prozesses eindringen werden, so können wir ihn vom Standpunkt der Gleichung (2) betrachten, d. h. den Comptoneffekt als einen elastischen Zusammenstoß des Lichtquants mit dem Elektron behandeln.

Diese Hinweise zeigen, daß die Gleichungen (2) und (3) ganz natürlich und ungezwungen in den Rahmen der neuzeitlichen Lichtquantentheorie hineinpassen.

Wir nehmen also an, daß die Bewegung des Lichtquants stets der Beziehung (2) unterworfen ist, d. h. daß das Lichtquant niemals und unter keiner Bedingung eine Geschwindigkeit haben könne, die kleiner als c wäre. Von diesem Standpunkt aus wollen wir die Emission und Absorption des Lichtes betrachten. Das eine wie das andere ist eine Folge des elastischen Zusammenstoßes eines Lichtquants mit einem Elektron. Wenn solche Zusammenstöße nicht mit einem Übergang der

[1]) A. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.
[2]) P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

Elektronen von einer stationären Bahn auf die andere verbunden sind, d. h. wenn die Elektronen keinen Zusatzimpuls erhalten, so findet keine Frequenzänderung des betreffenden Lichtes statt: der Körper absorbiert kein Licht gegebener Schwingungszahl. Letzteres wird dann eintreten, wenn das Elektron infolge des Zusammenstoßes aus einer näher liegenden Bahn in eine entferntere übergeht. Solch ein Übergang ist mit der Erteilung eines Zusatzimpulses an das Elektron auf Kosten desjenigen des Lichtquants verbunden. Der Impuls des letzteren wird kleiner, und es verschwindet Licht von gegebener Frequenz. Somit tritt bei diesem Prozeß der Lichtabsorption eine Art von „Rotverschiebung" ein. Selbstverständlich kann das Verschwinden von Licht gegebener Schwingungszahl mit einem Übergang eines Elektrons von einer entfernten auf eine näher liegende Bahn verbunden sein. Der Impuls des Lichtquants wächst bei dem Zusammenstoß, es findet eine „Violettverschiebung" statt. Dieser Prozeß ist auch eine Absorption von anfänglicher Frequenz. Nun sind aber die die „Rot-" und „Violettverschiebung" begleitenden Erscheinungen auch Erscheinungen der Lichtemission. Im ersten Falle (bei Rotverschiebung) tritt die Lichtemission von großer Wellenlänge aber kleiner Energie, im zweiten (bei Violettverschiebung) das Umgekehrte ein. Wenn wir aber die erste und die zweite Erscheinung vom Standpunkt der Energieänderung beurteilen wollten, so neigen wir dazu, die erste als Absorption im eigentlichen Sinne des Wortes, die zweite als Emission zu betrachten. Diese Überlegungen gründen sich auf die Gleichungen (2) und (3). Mir scheint es, daß dieser Gesichtspunkt in der Mechanik der Lichtquanten eine logische Klarheit schafft. Unter anderem werden die Betrachtungen[1]) über das Zustandekommen der Grenzgeschwindigkeit c des Lichtquants vollständig überflüssig. Wir behaupten also, daß das Lichtquant stets die Grenzgeschwindigkeit hat, und behandeln die Lichtemission als einen elastischen Zusammenstoß bei Geschwindigkeitserhaltung.

Ich glaube, daß schon genügend gesagt ist, um von diesen allgemeinen Überlegungen auf einen speziellen Fall der Anwendung der Gleichungen (2) und (3) überzugehen. Als solchen betrachten wir die Frage nach der Ablenkung der Lichtstrahlen im Gravitationsfeld.

Wir nehmen an, daß der Lichtstrahl an der Masse M von Kugelform vorbeigeht. Diese Masse ist nicht von Atmosphäre um-

[1]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **34**, 402, 1925; meine in dieser Arbeit veröffentlichten Vermutungen über die Bewegung des Lichtquants mit Untergrenzgeschwindigkeit scheinen mir jetzt nicht zweckmäßig.

geben. Sie zieht das Lichtquant nach dem Newtonschen Attraktionsgesetz an.

Es sei Σ der Mittelpunkt der gravitierenden Masse, AB die vom Lichtquant beschriebene Bahn. Wir führen die Koordinatenachsen x und y ein, und zwar so, daß die Achse y mit dem kürzesten Abstand $O\Sigma = R_0$ zwischen der Bahn und dem Anziehungsmittelpunkt zu-

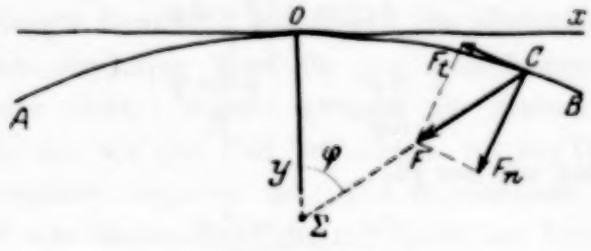


Fig. 2.

sammenfällt. Wir haben dann die Grundgleichungen (2) und (3), die wie folgt geschrieben werden können:

$$F_t = h\frac{dv}{ds}, \tag{4}$$

$$F_n = hv\frac{d\alpha}{ds}. \tag{5}$$

Hier ist s die Bogenlänge vom Punkte O nach rechts und links gezählt (also $\frac{ds}{dt} = c$). Angenommen, die Ablenkung des Lichtstrahls im Gravitationsfeld sei gering, so können wir bei der Bestimmung von F_t und F_n durch die resultierende Kraft F die Bahn AB als eine Gerade betrachten, d. h.

$$F_t = F\sin\varphi,$$

$$F_n = F\cos\varphi$$

setzen. Ebenso

$$s = R_0\,\mathrm{tg}\,\varphi$$

und

$$R = \frac{R_0}{\cos\varphi},$$

wo $R = C\Sigma$ die Entfernung des Lichtquants vom Mittelpunkt Σ ist.

Nach dem Newtonschen Attraktionsgesetz ist die absolute Größe:

$$|F| = f\cdot\frac{h\nu}{c^2}\frac{M}{R^2} = \frac{h\nu\mu\cos^2\varphi}{R_0^2},$$

wo

$$\mu = \frac{fM}{c^2}.$$

Im Zusammenhang mit diesen Formeln bekommen wir aus (4):

$$\frac{1}{\nu}\frac{d\nu}{ds} = -\frac{\mu \cos^2\varphi \sin\varphi}{R_0^2}.$$

Hier ist das Vorzeichen richtig gewählt, da F_t, wie Fig. 2 zeigt, im Punkte C entgegengesetzt der Geschwindigkeit des Lichtquants gerichtet ist. Weiter haben wir:

$$ds = \frac{R_0}{\cos^2\varphi}\, d\varphi$$

und folglich

$$\frac{1}{\nu}\frac{d\nu}{d\varphi} = -\frac{\mu \sin\varphi}{R_0}. \tag{6}$$

Ebenso bekommen wir aus (5):

$$\frac{d\alpha}{ds} = \frac{\mu \cos^3\varphi}{R_0^2}$$

oder

$$\frac{d\alpha}{d\varphi} = \frac{\mu \cos\varphi}{R_0}. \tag{7}$$

Durch Integration der Gleichung (6) bekommen wir für die rechte Hälfte der Bahn:

$$\lg\frac{\nu}{\nu_0} = -\int_0^{\varphi} \frac{\mu \sin\varphi}{R_0}\, d\varphi = \frac{\Phi_0 - \Phi}{c^2},$$

wo

$$\Phi = -\frac{fM}{R}, \quad \Phi_0 = -\frac{fM}{R_0};$$

ν_0 ist die Frequenz im Punkte O.

Für die Frequenz ν in irgend einem Punkte C der rechten Hälfte der Bahn folgt also:

$$\nu = \nu_0 e^{\frac{\Phi_0 - \Phi}{c^2}}$$

oder, wenn wir die Glieder der höheren Ordnung infolge ihrer Kleinheit weglassen:

$$\nu = \nu_0\left(1 + \frac{\Phi_0 - \Phi}{c^2}\right).$$

Das ist die Rotverschiebung der Spektrallinien.

Ebenso finden wir, daß die Integration der Gleichung (6) für die linke Hälfte der Bahn eine Violettverschiebung liefert, die zahlenmäßig der Rotverschiebung gleich ist.

Aus der Differentialgleichung (7) erhalten wir:

$$\alpha = \frac{\mu}{R_0}\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos\varphi\, d\varphi = \frac{2\mu}{R_0}, \tag{8}$$

die Größe des Ablenkungswinkels, welche Einstein[1]) im Jahre 1911 durch Anwendung des Huygensschen Prinzips nach der Relativitätstheorie fand. Es ist bemerkenswert, daß die vorangehenden Betrachtungen sich formell mit dem Inhalt der Einsteinschen Arbeit von 1911 decken. Währenddessen benutzen wir das Relativitätsprinzip durchaus nicht: wir sagen nichts von der Zeittransformation und Raumverzerrung.

Später gelangte Einstein auf Grund der allgemeinen Relativitätstheorie zu einem doppelten Wert für den Ablenkungswinkel. Unsere Theorie gibt das nicht. Allerdings muß die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden, daß wir den Fall betrachten, wo die Gravitationsmasse nicht von Atmosphäre umgeben ist. Die Anwesenheit der Atmosphäre muß sich durch eine Zusatzablenkung mit demselben Vorzeichen kundtun. Wie bekannt, ist die amerikanische astronomische Expedition im Jahre 1922 zu dem Resultat gelangt, daß ihre Beobachtungen durchaus doppelte Werte für die Ablenkung bestätigen. In einem ausführlichen Artikel zeigt dennoch Hopmann[2]), daß diese Beobachtungen ebensogut durch die kosmische Refraktion von Courvoisier erklärt werden können. Ich bin der Meinung, daß noch ein dritter Fall möglich ist: nämlich es ist die Ablenkung (8) vorhanden und noch die Zusatzablenkung, die beim Durchgang des Lichtstrahls durch verschieden brechende Schichten der Sonnenatmosphäre überhaupt entstehen muß. Diesem Gedanken folgend, nehmen wir an, daß die Beobachtungen der amerikanischen Expedition durch die Formel

$$r = \beta \frac{0{,}2661}{d} + \gamma d + \delta \qquad (9)$$

ausgeglichen werden können. Hier bedeuten: r die (in Graden) beobachtete Ablenkung des Sternes, der sich vom Zentrum der Sonne in der Winkelentfernung d (in Graden) befindet; β, γ, δ Konstanten. Das erste Glied der rechten Seite dieser Gleichung liefert die Ablenkung (8), die zwei letzteren bringen den zweiten Effekt — die Refraktion — und einige Maßstabsdifferenzen[3]) zum Ausdruck.

Wenn wir die Formel (9) mit folgenden Koeffizienten

$$r = 0{,}885'' \frac{0{,}2661}{d} - 0{,}117'' d + 0{,}338''$$

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **35**, 898, 1911.
[2]) J. Hopmann, Phys. ZS. **24**, 476, 1923.
[3]) J. Hopmann, l. c.

schreiben, so bekommen wir für r das arithmetische Mittel zwischen dem Einsteinschen und dem Courvoisierschen Effekt. Die angeführte Tabelle enthält in der zweiten Spalte die beobachteten Werte für r, in der dritten (Sch) das arithmetische Mittel, in der vierten E nach Einstein (voller Effekt), in der letzten C nach Courvoisier.

d	r	Sch	E	C
0,64°	0,64″	0,61″	0,70″	0,51″
1,06	35	38	37	39
1,40	30	27	24	30
1,66	16	20	17	23
1,90	17	15	12	17
2,00	15	12	9	14
2,22	8	7	6	8
2,55	— 9	1	1	0
2,97	— 4	— 8	— 4	— 11

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß die Formel (10) die Beobachtungen wenigstens so gut wie diejenige von Hopmann wiedergibt.

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechn. Inst., Januar 1926.

Die Energieausbeute der Fluoreszenzstrahlung von Fluoreszeinlösungen bei antistokesscher Erregung.

Von S. Valentiner und M. Rössiger in Clausthal.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1926.)

Es werden Versuche über die Energieausbeute der Fluoreszenzstrahlung von Fluoreszeinlösungen bei monochromatischer Erregung mitgeteilt. Je weiter man mit der Wellenlänge der erregenden Strahlung (unter Durchbrechung der Stokesschen Regel) in die Bande hineingeht, um so kleiner wird die Energieausbeute. Die bisherige Vorstellung der Mitwirkung der thermischen Energie ist daher zu verwerfen. Die Verkleinerung der Energieausbeute wird durch zwei Überlegungen verständlich gemacht.

Einleitung. Während die Probleme, die mit dem Auftreten von Fluoreszenzstrahlung zusammenhängen, eine weitgehende Bearbeitung erfahren haben, sind die Fragen des dabei stattfindenden Energieumsatzes bisher nur verhältnismäßig wenig beachtet worden. Und doch verspricht gerade das genaue Studium der Energieausbeute ($\varkappa$), d. h. des Verhältnisses von emittierter zu der bei der Erregung absorbierten Strahlungsleistung, insbesondere ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge des erregenden Lichtes einigen Aufschluß über den Elementarprozeß selbst. Diese Wellenlängenabhängigkeit ist wohl am leichtesten bei den fluoreszierenden gelösten Farbstoffen zu untersuchen, da hier die Verteilung der Energie innerhalb der erregten Bande ganz unabhängig von der Wellenlänge des erregenden Lichtes ist[1]).

Da sich hier die Absorptions- und die Emissionsbande meistens überschneiden, so tritt in diesem Falle die bemerkenswerte Erscheinung auf, daß die Erregung auch unter Durchbrechung der Stokesschen Regel möglich ist, indem Teile des emittierten Spektrums kurzwelliger sind als das erregende Licht [siehe Fig. 1][2]). Es erhebt sich hier also die Frage, woher die dazu nötige Mehrenergie entnommen wird. Die bisherige Meinung geht dahin, die Wärmebewegung im Molekül hierfür heranzuziehen[3]). Messungen der Energieausbeute, die es ermöglichen, diese Frage zu beantworten, lagen nicht vor. Wir haben daher in Verfolgung dieses Gesichtspunktes die Energieausbeute bei Fluoreszeinlösungen

[1]) Nichols und Merritt, Phys. Rev. **31**, 376, 381, 1910.

[2]) Mitgeteilt in der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der D. Phys. Ges. Sommer 1924 in Hamburg.

[3]) Siehe z. B. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **7**, 206, 1921.

untersucht und konnten zeigen[1]), daß sie bei Erregung mit Wellenlängen innerhalb der Emissionsbande kleiner ist, als für Wellenlängen, die außerhalb, nach kürzeren Wellen zu, liegen[2]).

Diese Feststellung meinten wir als neuen Inhalt der Stokesschen Regel in den Fällen ansprechen zu können, in denen sie in ihrer bisherigen Form offenbar verletzt war. Demnach kann also eine Substanz wohl zur Emission kürzerer Wellen angeregt werden (allerdings unter gleichzeitiger Emission langwelligeren Lichtes); aber diese Emission geschieht dann unökonomisch, und zwar um so unökonomischer, je weiter man mit der Wellenlänge des erregenden Lichtes in die Bande, nach längeren Wellen zu, „hineingeht".

Da diese Feststellung es wahrscheinlich macht, daß nicht, wie bisher angenommen, die vorhandene Wärmebewegung im Molekül, sondern die absorbierte Energie selbst den Mehrbetrag an Energie aufbringt,

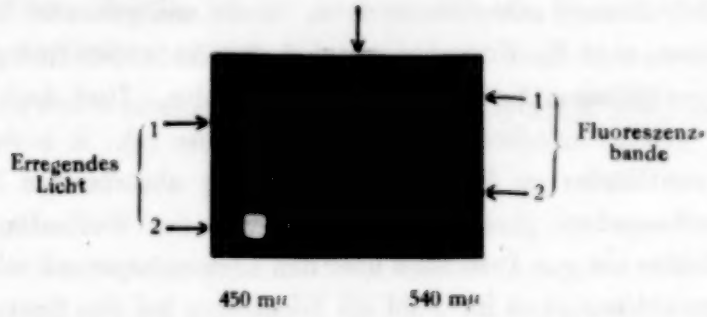


Fig. 1. Fluoreszenzbande von Fluoreszein, (1) mit langwelligerem Licht erregt, (2) mit kurzwelligerem Licht erregt.

der für die Emission des antistokesschen Teils der Bande nötig ist, so haben wir zur Sicherstellung unseres Resultats die damalige Versuchsanordnung in weitgehendster Weise variiert.

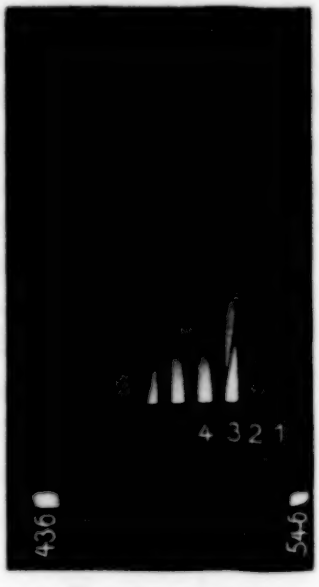
An Stelle der damals durch Lichtfilter begrenzten Strahlenbündel verwandten wir z. B. als erregendes Licht enge Spektralbereiche, die aus dem kontinuierlichen Spektrum einer Wolframpunktlampe herausgeblendet

[1]) Berl. Ber. 1924, S. 210. Auf die Feststellung, daß nach kürzeren Wellen hin eine Abnahme der Energieausbeute im Sinne der Lichtquantentheorie stattfindet, wie sie F. Schmieder (vgl. Ann. d. Phys. **77**, 383, 1925) bei uns vermißt, legten wir damals kein Gewicht. Es schien uns, daß die Wellenlängen der benutzten Spektralbereiche (Filter!) wie auch die der emittierten Bande bei so dichtem Zusammenliegen nicht genügend genau definiert sind, um diese Abnahme mit der Theorie vergleichen zu dürfen. Es kam uns damals nur auf den Abfall innerhalb der Bande an!

[2]) Über die Ausbeute für Licht, dessen Wellenlänge kleiner ist als die des Maximums der erregten Bande, vgl. die Besprechung bei F. Schmieder, Ann. d. Phys. **77**, 381, 1925.

wurden. Dabei bestimmten wir diesmal das Absorptionsvermögen der Lösung durch Messung der Schwächung des erregenden Lichtes in einer Schicht von bekannter Dicke mit der Kaliumzelle. Diese Anordnung ermöglicht es, die Absorption nach großen Wellen hin genauer zu verfolgen als mit dem Spektralphotometer. Das Ergebnis dieser Untersuchung, über die wir im Sommer 1924 in Hamburg [1]) berichteten, war dasselbe wie das unserer vorigen Arbeit: Starker Abfall der Ausbeute, sowie das erregte Spektrum zum Teil kurzwelliger ist als das erregende Licht.

Eine andere Messung geschah nach einer photographischen Methode. Das spektral zerlegte Licht einer Wolframpunktlampe trat durch mehrere parallele, nebeneinander befindliche Spalte von 2 mm Weite (gitterartig angeordnet) in einer Reihe von verschiedenfarbigen Bündeln schwach divergent in einen Trog ein, der mit der zu untersuchenden Lösung (Fluoreszein) gefüllt war. Die von oben her in der Lösung beobachtbaren fluoreszierenden Streifen (vgl. 1, 2, 3, 4 in Fig. 2), die sich je nach der Helligkeit und Farbe des betreffenden erregenden Bündels verschieden hell und verschieden tief in die Lösung hinein erstreckten, wurden von oben her photographiert und die erhaltenen Bilder ausphotometriert [2]). Aus den nun konstruierbaren Kurven gleicher Schwärzung lassen sich sowohl das Absorptionsvermögen als auch die Ausbeute berechnen. Die Energiemessung des erregenden Lichtes geschah durch Messung der Temperatur der Wolframlampe mittels Wannerpyrometers.



→ Wellenlänge.

Fig. 2.

Allen diesen Methoden haftet aber ein prinzipieller Mangel an: Wenn die Absorption- und Ausbeutemessung mit Lichtbündeln vorgenommen wird, die aus dem kontinuierlichen Spektrum herausgeblendet sind, so ist die Intensitätsverteilung innerhalb der Bündel in Rechnung zu setzen! Leider geht das nicht ganz ohne willkürliche Annahmen ab; da außerdem dieser Einfluß sich in doppelter Weise bemerkbar macht und das Resultat von den ebenfalls nicht ohne eine gewisse Willkür festzulegenden Bündelgrenzen in starker Weise abhängt, können hier leicht systematische Fehler

[1]) l. c.

[2]) Für die Photometrie der Platten sind wir Herrn Prof. P. P. Koch und Herrn Dr. Blunck (Hamburger Staatsinstitut für Physik) zu Dank verpflichtet.

unterlaufen. Obwohl es uns gelang, diese Fehler auf ein annehmbares Minimum herabzudrücken, haben wir die Beobachtungen nicht veröffentlicht. Es blieb in uns vielmehr der Wunsch bestehen, die Messungen mit der allein einwandfreien und übersichtlichen monochromatischen Erregung zu wiederholen. Wir teilen im folgenden die inzwischen ausgeführte Untersuchung mit[1]).

Versuchsanordnung. Wir benutzten diesmal als erregendes Licht die Strahlung der Quecksilberlampe in 546 und 436 mμ, einmal auch in 578 mμ. Zum Betrieb der Lampe wurde eine Akkumulatorenbatterie von 60 Volt benutzt. Bei einer Belastung von 30 Volt und 3,5 Amp. brannte die Lampe konstant. Ein Ventilator kühlte die Lampe und entfernte die ionisierte Luft aus dem Beobachtungsraum. Die Lampe befand sich unmittelbar vor dem Eintrittsspalt eines Monochromators. Die verschiedenfarbigen Spaltbilder konnten mittels der Einrichtung zur konstanten Ablenkung mit einem zweiten Spalt zur Deckung gebracht werden. Das durch diesen Spalt dann hindurchtretende monochromatische Bündel (dessen Reinheit jeweils mit einem leicht in den Strahlengang zu bringenden Zeissschen Autokollimations-Spektrographen kontrolliert und notwendigenfalls durch Absorptionströge mit konzentrierten Fluoreszeinlösungen verbessert wurde) wurde durch ein Objektiv auf einen dritten Spalt geworfen, den es schwach divergent verließ. Hinter diesem Spalte *b* (s. Skizze Fig. 3) befand sich ein Glastrog, der mit der betreffenden Lösung gefüllt war. Er war in Richtung des eintretenden Bündels leicht und schnell verschiebbar, so daß vor eine Blende *B* von etwa 1 × 1 cm, hinter der sich die Photozelle *Z* befand, ein beliebiges Stück des im Troge verlau-

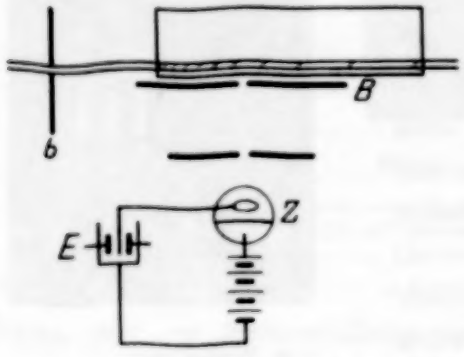


Fig. 3.

[1]) Während der Vorbereitungen zu diesen Messungen, die durch äußere Anlässe leider sehr verzögert wurden, erschien die schon oben zitierte Arbeit von F. Schmieder, in der der Verfasser in merkwürdiger Verkennung des Wertes relativer Ausbeutemessungen gegen uns Stellung nimmt. Seine Angriffe auf unser damaliges Resultat 2 erledigen sich durch unsere Bemerkungen (ZS. f. Phys. **32**, 239, 1925) zu der Untersuchung von S. J. Wawilow. Sein Urteil über unsere Interpretation der Stokesschen Regel wird er nach Durchsicht der vorliegenden Arbeit vermutlich von selbst revidieren. Wir empfehlen ihm im übrigen, mit Werturteilen in Zukunft zurückhaltender zu sein.

fenden nahezu parallelen fluoreszierenden Bündels gebracht werden konnte. Diese Blende begrenzte dabei das zur Messung gelangende Volumen des Bündels nur seitlich, so daß also die wegen der Divergenz des Bündels immerhin mögliche Änderung des Strahlenweges bei der Verschiebung des Troges keinen merklichen Einfluß hatte.

Von einer Verstärkung des Photostromes, wie sie früher von uns vorgenommen wurde, sahen wir nach unseren letzten Erfahrungen ab[1]). Vielmehr maßen wir den Photostrom direkt mittels der Aufladegeschwindigkeit eines Einfadenelektrometers *E*. Die dabei nötigen Vorsichtsmaßregeln wegen der zeitlichen Änderungen der Zellenempfindlichkeit, der eventuellen Nichtproportionalität zwischen Photostrom und Belichtung, des Einflusses des Gegenpotentials bei der Aufladung usw. wurden natürlich streng beachtet.

Zur Messung wurden Fluoreszeinlösungen verwandt. Dieser Farbstoff ist für den Zweck der Untersuchung besonders gut geeignet. Seine Absorptions- und Emissionsbande liegen so, daß die Erregung unter Durchbrechung der Stokesschen Regel mittels der intensiven Hg-546 mμ vorgenommen werden kann; ferner gestattet es die Lage der Emissionsbande, die Kaliumzelle zur Helligkeitsmessung zu benutzen. Da sich die Absorptionsvermögen für die verfügbaren Wellenlängen 546 und 436 mμ wie 1:30 verhalten, und die Messung der Ausbeute und der Absorption möglichst bei derselben Lösung ausgeführt werden sollte, war für die Konzentration kein großer Spielraum übrig. Es wurde meistens 1×10^{-5} g/cm^3 benutzt. Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Lösungen von Staub gelegt. Sie geschah durch wiederholte Filtration durch mehrfache mit Kollodium getränkte Filter.

Zur Energiemessung der Einstrahlung wurde ein selbst hergestelltes Thermoelement benutzt. Es bestand aus einem geschwärzten Platinblech (ehemals Bolometerblech, $1 \times 0{,}5$ mm, $^2/_{1000}$ mm dick) als Auffänger, an das kurze Zuleitungen aus Eisen- bzw. Konstantandraht (0,015 mm Durchm.) gelötet waren. Diese Drähte, deren Länge so bemessen war, daß der Thermostrom bei geringer Einstelldauer und gegebenem inneren Widerstand des Galvanometers möglichst groß war, waren ihrerseits wieder an Kupferblöcke gelötet, von denen die Zuführungen zum Galvanometer ausgingen. Das ganze System befand sich in einem dickwandigen evakuierten Messingrohr, dessen Mantel zum Eintritt des Lichtes an einer Stelle entfernt und durch eine Glasscheibe ersetzt war. Eine dicht vor der Thermozelle befindliche Linse konzentrierte das gesamte einfallende Licht

[1]) Festschrift zur 150-Jahrfeier der Bergakademie Clausthal; Leipzig, Breitkopf & Härtel, 1925.

auf das Auffangeblech. Diese Messungen geschahen natürlich bei weggenommenem Troge.

Da die magnetischen Störungen recht groß waren, kam als Meßinstrument des Thermostromes nur ein Drehspulengalvanometer in Frage. Es wurde ein Instrument von Siemens & Halske von 10 Ω Systemwiderstand benutzt (Empfindlichkeit etwa $3{,}5 \cdot 10^{-8}$ Amp. = 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalen-Abstand). Die Empfindlichkeit wurde dadurch erhöht, daß das konstante Magnetfeld des Systems durch die Pole eines großen Elektromagnets von Hartmann & Braun verstärkt wurde. Die Feldstärke war hierbei so gewählt, daß der aperiodische Schwingungszustand herrschte. Außerdem wurde die Entfernung Spiegel-Skale auf 3 m erhöht. Die Einstellung des Galvanometers erfolgte innerhalb weniger Sekunden. Die Ausschläge betrugen bis zu 6 mm. Die Zehntelmillimeter waren noch sicher zu erhalten.

Einige Male wurde auch die Quecksilberstrahlung mittels Spektralphotometers an die Hefnerlampe [1]) angeschlossen.

Die Berechnung der Energieausbeute ($\varkappa$) geschieht nach der Gleichung

$$\varkappa = \frac{F \cdot e^{\alpha d}}{E \cdot \alpha}.$$

Außer der Helligkeit des Fluoreszenzlichtes F in der Tiefe d, die aus der Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers gefunden wird, und der Erg/sec E der in den Trog einfallenden Strahlung benötigt man also noch die Kenntnis des Absorptionsvermögens α der Lösung. Da für derartig kleine Absorptionen ($\alpha = 0{,}01\ \mathrm{cm}^{-1}$) das Spektralphotometer nicht in Frage kommt, und da andererseits die Messung des Schwächungsverhältnisses der erregenden Strahlung unter Benutzung großer Schichtdicken technisch nicht bequem ausführbar ist (wegen der unvermeidlichen Reflexionen muß der Trog abwechselnd mit der Lösung und mit dem Lösungsmittel in den Strahlengang gebracht werden!), so wählten wir hierzu eine neue Methode. Aus den Helligkeiten F_1 und F_2 der Fluoreszenzstrahlung zweier durch die Blende B begrenzter Volumenelemente, die in verschiedenen Schichttiefen d_1 und d_2 liegen, folgt der Absorptionskoeffizient als

$$\alpha = \frac{\ln F_1 - \ln F_2}{d_2 - d_1}.$$

Man kann bei den auf Grund dieser Gleichung ausgeführten Messungen den Trog also im Strahlengang lassen und hat den weiteren Vorteil, die Verschiebung $d_2 - d_1$ variieren zu können. Die Stellung des Troges

[1]) S. Valentiner und M. Rössiger, Ann. d. Phys. **76**, 785, 1925.

war dabei durch Anschläge festgelegt, um die Verschiebung (etwa 5 cm) auch im verdunkelten Zimmer leicht und sicher vornehmen zu können. Bei 436 mμ konnte in drei verschiedenen Tiefen beobachtet werden, bei 546 mμ war man auf nur zwei Stellungen (Abstand 10 cm) des Troges angewiesen. Die Stellungen waren so gewählt, daß etwaige störende Reflexionen an den Trogkanten keinen Einfluß haben konnten.

Während für die Absorptionsmessung nur die Verschiebung des Troges bekannt zu sein braucht, ist für die Ausbeutemessung die Schichttiefe selbst wesentlich. Sie wurde so gewählt (8 cm), daß einerseits die e-Funktion noch nicht zu groß, andererseits die Schichttiefe (vordere Trogwand bis Mitte der Blende vor der Zelle) genügend genau definiert ist.

Messungen. Der Gang der Messungen war der folgende:

1. Absorptionsmessung für 436 und 546 mμ,
2. Energiemessung für 546 und 436 mμ,
3. Ausbeutemessung für 436 und 546 mμ,
4. Energiemessung für 546 und 436 mμ.

Es wurden insgesamt die in der Tabelle angegebenen Versuchsreihen ausgeführt. Die Versuche 1 bis 4 hatten mehr orientierenden Charakter, Versuch 5 wurde als entscheidend angesehen.

Datum	Nr.	Präparat	α_{436}	α_{546}	α_{578}	Verhältnis der Ausbeuten
9. Okt. 1925 . .	1	Kahlbaum	0,198	0,0123	—	0,17
16. „ . .	2	Kahlbaum	—	0,116	0,0119	0,16
20. „ . .	3	Schuchardt 3	0,207	0,00744	—	0,15
		Schuchardt 3	0,408	0,0149	—	0,16
24. „ . .	4	de Haën 10^{-5}	0,48	0,0194	—	0,13
		de Haën 10^{-4}	4,88	0,193	—	—
19. Dez. . .	5	Schuchardt 3	0,419	0,0143	—	0,10

Bei Versuch 1 bis 4 wurde die Energiemessung des erregenden Lichtes durch spektralphotometrischen Vergleich mit der Hefnerlampe[1]) vorgenommen; bei Versuch 5 geschah die Energiemessung mittels Thermoelements. In der letzten Spalte der Tabelle sind die Verhältnisse der $\varkappa$-Werte für 546 und 436 mμ bzw. einmal der Wert für 578 und 546 mμ angeführt. Bei Versuch 4 wurde besonderer Wert auf genaue Kenntnis der Konzentrationen gelegt, um die der Methode der Absorptionsmessung innewohnende innere Meßgenauigkeit zu prüfen. Erfreulicherweise ergaben sich sehr genau die dem Beerschen Gesetz entsprechenden Werte des Absorptionskoeffizienten.

Die benutzten Lösungen waren teils alte, von uns früher verwandte, teils wurden sie neu hergestellt.

[1]) Siehe Anm. 1, S. 86.

Auf eine gleichzeitige Prüfung unseres früheren Resultates 2 (Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeute), die man hier aus den bei den verschiedenen Konzentrationen beobachteten $\varkappa$-Werten vornehmen könnte, mußten wir jetzt verzichten, da die experimentelle Extrapolation auf die Schichtdicke Null nicht vorgenommen wurde, andererseits die Daten nicht genügend genau bekannt sind, die für die Korrektionsrechnung, wie wir sie seinerzeit angegeben haben [1]), notwendig sind.

Ergebnis. **Das Ergebnis dieser Untersuchung ist eine volle Bestätigung des früher gefundenen starken Abfalls der Energieausbeute, wenn Teile des erregten Fluoreszenzspektrums kurzwelliger sind als das erregende Licht.**

Der naheliegende Einwand, daß hier nicht die erregende Absorption von der Gesamtabsorption getrennt worden ist, und daß also bei Berücksichtigung der erregenden Absorption allein die Ausbeute nicht den beobachteten Abfall zeigen würde, ist nicht stichhaltig. Eine zu der erregenden Absorption hinzukommende Wärmeabsorption könnte wohl durch Unreinheiten des Lösungsmittel verursacht sein; dann aber hätte sie bemerkt werden müssen bei den oben angegebenen Messungen des Absorptionskoeffizienten aus der Schwächung des durch eine Schicht hindurchgegangenen erregenden Lichtes, da zum Vergleich die Messung mit dem Lösungsmittel vorgenommen wurde. Eine Unreinheit der gelösten Substanz ist nicht anzunehmen, da sich die Absorption für längere Wellen wieder der Null nähert (s. Fig. 4). Wollte man dennoch hier die Abtrennung einer nichterregenden Wärmeabsorptionsbande vornehmen, indem man $\varkappa$ innerhalb der Bande willkürlich konstant hält, so würde man zu dem merkwürdigen Resultat gelangen, daß eine ganz singuläre Wärmeabsorptionsbande existiert, die bei 570 bis 580 mμ ein Maximum hat und nach kürzeren als auch, was besonders bedenklich erscheint, nach längeren Wellen zu abfällt.

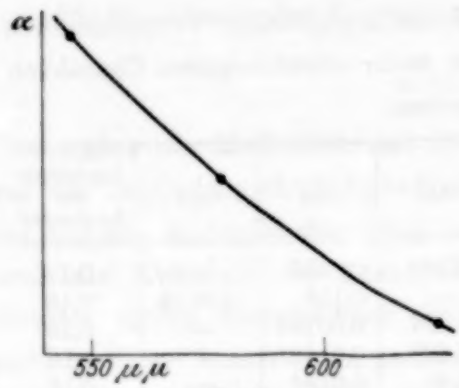


Fig. 4.

Wir meinen nunmehr, daß dieses Verhalten des Fluoreszeins keine bloß spezielle Eigenschaft dieses Stoffes ist, sondern daß allgemein jede Erregung bei Durchbrechung der Stokesschen Regel von einer Verkleinerung

[1]) Berl. Ber. 1924, S. 210.

der Ausbeute begleitet sein wird. Damit aber würde auch an Stelle des bisherigen rein negativen Ausspruchs dieser Regel eine positive umfassendere Formulierung gefunden sein, die sich so angeben läßt:

Die Energieausbeute der Fluoreszenzstrahlung von Lösungen nimmt innerhalb ihrer Emissionsbande mit wachsender Wellenlänge des erregenden Lichtes ab.

Der experimentelle Befund der vorliegenden Arbeit steht im Gegensatz zu der Hypothese, welche die für die Emission der antistokesschen Glieder notwendige Mehrenergie der bereits vorhandenen Wärmeenergie des Moleküls entnehmen will. Diese Meinung führt zu dem von vornherein unwahrscheinlichen Ergebnis, daß die Erregung bei Durchbrechung der Stokesschen Regel mit besonders günstiger Energieausbeute erfolgt ($\varkappa > 1$!). Nach den vorliegenden Messungen ist gerade das Gegenteil der Fall.

Im folgenden sollen Überlegungen mitgeteilt werden, die diese Art der Mitwirkung der thermischen Energie auch ganz unnötig machen.

Zunächst erkennt man sofort, daß eine Deutung mittels der beiden Hauptsätze ohne spezielle Annahmen nicht möglich ist. Wohl kann man, indem man jeder Farbe des Fluoreszenzspektrums ihrer Helligkeit gemäß eine bestimmte Temperatur zuordnet, ein Maß für die Entropieänderung bei der Strahlungsumsetzung finden; aber aus der bloßen Annahme, daß die verfügbaren Lichtquellen meist im Roten heller strahlen als im Blauen, wird man die Stockessche Regel[1]) bzw. den Abfall des $\varkappa$ bei ihrer Durchbrechung doch nicht ableiten wollen. Allenfalls könnte man durch diese Betrachtungen auf die Temperaturabhängigkeit des $\varkappa$ (die übrigens verschwindend klein herauskommt) schließen. Man ist also gezwungen, eine neue Annahme zu machen, und wird diese darin finden, daß man nach den bewährten Vorstellungen der Quantentheorie die Auffassung von Absorptions- und Emissionsakt als Elementarprozeß auch hier anzuwenden versucht.

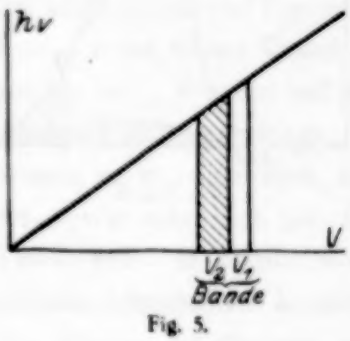


Fig. 5.

Denken wir uns die durch die Fluoreszenz ausgestrahlten Quanten ihrer Größe nach als Ordinate, ihre Schwingungszahl als Abszisse aufgetragen, so sieht man unmittelbar, daß die Erregung der gesamten Bande durch die Absorption von ν_1 (am kurzwelligen Ende) unter fast gar keinem Energieverlust möglich ist. Falls man aber die Erregung mit ν_2 (innerhalb der Bande) vornimmt, so wird nur der langwellige Teil (Fig. 5

[1]) W. Wien, Wied. Ann. **52**, 132, 1894.

schraffiert) wie oben mit einer der Einheit nahen Ausbeute emittiert werden können. Die Aussendung kürzerer Wellen aber kann nur dadurch zustande kommen, daß eine sukzessive Absorption zweier Quanten dieser Strahlung stattfindet[1]). Da stets die ganze Fluoreszenzbande ausgestrahlt wird, also auch der kurzwelligere Teil, so müssen diese Anhäufungen, die an sich eine geringe Wahrscheinlichkeit haben, in genügender Zahl auftreten. Durch einen im einzelnen unbekannten Mechanismus wird dieser unwahrscheinliche Zustand hergestellt. Es ist nun auf Grund des zweiten Hauptsatzes zu vermuten, daß dies nicht ohne einen gleichzeitigen Wärmeumsatz eintreten wird, so daß die durch die sukzessive Absorption schon ohnedies herabgedrückte Ausbeute noch eine weitere beträchtliche Verkleinerung erfahren wird.

Nicht unwahrscheinlich ist, daß für den Wert der Ausbeute die Summe der Produkte $J \cdot d\lambda$ maßgebend ist, für die keine sukzessive Absorption stattfindet [wenn J (λ) die spezifische Intensität der Fluoreszenzstrahlung in der Wellenlänge λ ist, auf Absorption der Energieeinheit bezogen]. Siehe Fig. 6. $\varkappa$ würde dann darstellbar sein durch eine Funktion von λ', die für $\lambda' < \lambda_0$ (wo λ' die Wellenlänge der erregenden Strahlung, λ_0 die Wellenlänge der kurzwelligen Grenze des Fluoreszenzspektrums bedeutet) wahrscheinlich in der von der Lichtquantentheorie geforderten Weise von λ' abhängt, während für $\lambda' > \lambda_0$ der Einfluß des bestimmten Integrals $\int_{\lambda'}^{\infty} J\,d\lambda$ entscheidend hervortreten müßte. Um bestimmtere Angaben zu machen, sei noch erwähnt, daß sich für die Wellenlängen 436, 546, 578 mμ die Integrale verhalten wie 1 : 0,25 : 0,06, während die beobachteten $\varkappa$-Werte im Verhältnis 1 : 0,10 : 0,017 stehen. Da freilich anzunehmen ist, daß $\varkappa_{436}$ noch nicht den maximalen Wert darstellt (der dem kurzwelligen Ende der Bande, 480 mμ, entspricht), so würden die angeführten Verhältniszahlen der $\varkappa$-Werte noch zu verkleinern sein, um mit den Integralen vergleichbar zu werden. Genauere Schlüsse auf die Art der Abhängigkeit des $\varkappa$ von λ' zu ziehen, erlauben die Resultate natürlich noch nicht.

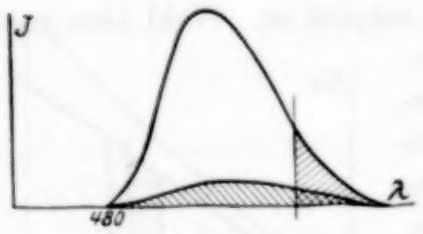


Fig. 6.

[1]) Daß diese Annahme durchaus nicht unwahrscheinlich ist, zeigt das Verhalten des Quecksilbersdampfes, wie es Füchtbauer (Phys. ZS. **21**, 635, 1920) und Wood (Phil. Mag. **50**, 774, 1925) beobachteten.

Eine ähnliche Vorstellung von der Verkleinerung des $\varkappa$ gewinnt man, wenn man sich die Absorption und Emission, entsprechend dem Bandencharakter, zwischen einer kontinuierlichen Mannigfaltigkeit von Anfangs- und Endbahnen, deren jede aber doch in gewisse Grenzen eingeschlossen ist, vor sich gehen denkt. Emission würde dann immer zustande kommen, wenn ein absorbiertes Quantum eine der (gestrichenen) Endbahnen erreicht. Ein z. B. (s. Fig. 7) auf Endbahn *I'* gehobenes Elektron kann dabei vermöge der Mitwirkung der molekularen Energie auch auf andere Endbahnen „hinübergespielt" werden, so daß also das Zurückfallen von jeder Endbahn aus stattfinden kann, also immer die gesamte Bande emittiert wird.

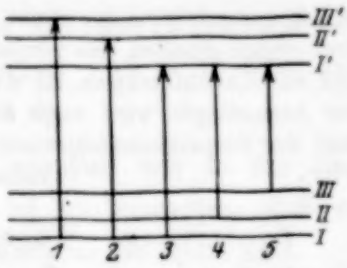


Fig. 7.

Das Abfallen des $\varkappa$ mit wachsender Wellenlänge wird nun folgendermaßen verständlich: Hat das absorbierte Quantum die Größe 1, 2 oder 3, so sind die Endbahnen von jeder Anfangsbahn aus erreichbar; die Emission geht also mit einer der Einheit nahen Ausbeute vor sich. Die Absorption eines Quantums von der Größe 4 braucht aber nicht immer zur Emission zu führen; vielmehr wird das nur dann der Fall sein, wenn dieses Quantum auf den Anfangsbahnen *II* oder *III* absorbiert worden ist. Wird es auf der Anfangsbahn *I* absorbiert, so kann es die Endbahnen nicht erreichen; es geht also für die Emission verloren. Auch hiernach ist es begreiflich, daß sich die Ausbeute sehr schnell der Null nähert, sowie man sich mit der erregenden Wellenlänge in den langwelligen Teil der Bande begibt.

Obwohl sicherlich diese eben skizzierten Betrachtungen in mannigfacher Weise verbessert und ausgebaut werden können, so meinen wir doch, daß auf ihrer Basis die eigenartige und bisher schwer verständliche Durchbrechung der Stokesschen Regel erklärbar wird, während andererseits das Gebiet, für das die Regel gilt, dadurch unberührt bleibt.

Es ist abzuwarten, ob sich in anderen Gebieten, in denen ebenfalls Verstöße gegen die Stokessche Regel beobachtet worden sind, die Energieausbeute wie im vorliegenden Falle verhält[1]).

Für Mittel zur Durchführung dieser Untersuchung wie auch der Messungen im Spektrum der Hefenerlampenstrahlung (l. c.) haben wir der Helmholtzgesellschaft zu danken.

Clausthal, Physikal. Institut der Bergakademie, Januar 1926.

[1]) Die von F. Schmieder (l. c.) bei Ca Bi α gemachte Beobachtung kann schwerlich als Gegenbeweis betrachtet werden, weil die erregende Wellenlänge immer noch kleiner als die des Bandenmaximums ist.

Über die Termgrößen der Serienspektren.

Von **Albrecht Unsöld** in München.

(Eingegangen am 13. Januar 1926.)

Die Quantendefekte der nicht eindringenden Bahnen werden für die Elemente der drei ersten Spalten des periodischen Systems auf Grund der Vorstellung berechnet, daß das Leuchtelektron im Atomrumpf einen Dipol induziert. Die Polarisierbarkeit der Atomrümpfe wird nach der klassischen Dispersionstheorie berechnet: als Anzahl der Dispersionselektronen wird angenommen: 1 bei den Erdalkalien, 2 bei den Erden und 6 bei den Alkalien.

Einleitung. Während die klassische Mechanik im Verein mit der Quantentheorie die Berechnung der Energie- (Term-) Werte eines Zweikörpersystems ohne weiteres gestattete, war es bis jetzt nicht möglich, die Terme des Heliumatoms, des einfachsten Dreikörpersystems, quantenmäßig festzulegen. Dies rührt, wie Landé zuerst erkannt hat, daher, daß die klassische Mechanik versagt, sobald es sich darum handelt, die Wechselwirkung mehrerer Elektronen zu berechnen.

Um diese Schwierigkeiten zu beheben, muß man zunächst die Ergebnisse der Störungsrechnung [1]) der Quantentheorie anpassen [2]), d. h. klassische durch Quantenfrequenzen ersetzen und Ähnliches. Wie man sich aber leicht überzeugt, genügt dieser Eingriff in die Mechanik noch nicht, sondern er muß noch durch einen Eingriff in die üblichen Modellvorstellungen ergänzt werden.

Der He-Atomrumpf ist nämlich ein elektrischer Quadrupol. Dieser ergibt in dem Ausdruck für die Termgröße

$$\nu = \frac{RZ^2}{(n-\delta)^2}, \qquad \delta = \delta_1 - \frac{\delta_2}{n^2} \tag{1}$$

eine Rydbergkorrektion δ_1, die $1/k^3$ proportional ist (k = azimutale Quantenzahl des äußeren Elektrons). Diese hätte zwar die Größenordnung der beobachteten Werte, ist aber bei komplanaren Bahnen negativ [3]). Die Beobachtungen zeigen dagegen, daß δ_1 ungefähr proportional $1/k^5$ ist. Dies weist darauf hin, daß die Termgröße nicht eindringender

---

[1]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **16**, 229, 1923.

[2]) M. Born, ebenda **26**, 379, 1924.

[3]) A. Sommerfeld, Sitzungsber. d. K. Bayr. Akad., math.-phys. Klasse 1916, Nr. 2.

Bahnen (und nur solche werden wir hier in Betracht ziehen) im wesentlichen nicht durch ein Quadrupolmoment, sondern durch die Polarisierbarkeit[1]) des Atomrumpfes bestimmt wird. Wir streichen also die Quadrupolenergie ein für allemal weg.

Um diese Polarisierbarkeit zu berechnen, machen wir folgende naheliegende Annahme:

Ein Atomrumpf mit p locker gebundenen Elektronen und der Resonanzfrequenz ν_0 verhält sich in Wechselwirkung mit einem äußeren Elektron wie ein Aggregat von p isotropen, harmonischen Oszillatoren der Frequenz ν_0.

Auch bei den Singulett-Triplettspektren erhalten wir so für eine n_k-Bahn natürlich nur einen Termwert, es ist zu erwarten, daß er zwischen dem betreffenden Singulett- und Tripletterm die Mitte hält.

§ 1. Berechnung der Rydbergkorrektionen äußerer Bahnen aus dem Spektrum des Atomrumpfes. Die Umlaufszeit des Leuchtelektrons in einem Atom ist sehr groß im Vergleich zu den Umlaufszeiten der inneren Elektronen und daher zu den Schwingungsdauern unserer Oszillatoren. Die Polarisierbarkeit α (induziertes Dipolmoment/Feldstärke) eines Atomrumpfes mit p Elektronen der Frequenz ν_0 (cm^{-1}) ist daher nach der klassischen Dispersionstheorie (e, m = Elektronenladung, bzw. -masse; c = Lichtgeschwindigkeit):

$$\alpha = \frac{p \cdot e^2}{(2\pi c)^2 \cdot m \cdot \nu_0^2}. \tag{2}$$

Berechnet man die Einwirkung dieses induzierten Dipols auf das Leuchtelektron des Atoms, so ergibt sich nach Born und Heisenberg [l. c.][2]), daß in Gleichung (1)

$$\delta = \frac{3 Z^2 \alpha}{4 a_H^3 k^5} \left(1 - \frac{k^2}{3 n^2}\right) \tag{3}$$

zu setzen ist. Z ist dabei die außerhalb des Atomrumpfes wirksame Kernladung (beim Bogenspektrum = 1, beim 1. Funkenspektrum = 2 usw.). Einsetzen von (2) in (3) ergibt nach einfacher Umrechnung

$$\delta = 3 R^2 \cdot \frac{p Z^2}{k^5 \nu_0^2} \left(1 - \frac{k^2}{3 n^2}\right). \tag{4}$$

---

[1]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

[2]) Vgl. auch M. Born, Atommechanik (Berlin, Springer 1925), S. 189 ff.

R ist dabei die bekannte Rydbergfrequenz 109 737 cm^{-1}. Zerlegen wir δ wie in (1) in eine Rydbergkorrektion δ_1 und eine Ritzkorrektion δ_2/n^2, so ist

$$\left.\begin{aligned}\delta_1 &= 3R^2 \cdot \frac{pZ^2}{k^5 \nu_0^2},\\ \delta_2 &= R^2 \cdot \frac{pZ^2}{k^3 \nu_0^2}.\end{aligned}\right\} \qquad (4\,a)$$

Eine gewisse Schwierigkeit bildet zunächst die genaue Definition von ν_0, da der Atomrumpf natürlich nicht nur eine Spektrallinie, sondern eine ganze Serie liefert. Wir werden im folgenden als ν_0 die Frequenz der ersten und daher stärksten Linie dieser Serie, der sogenannten Resonanzlinie, einsetzen.

Die azimutale Quantenzahl k werden wir, da es sich hier um Berechnung von Energiewerten ohne Berücksichtigung des Relativitätseinflusses handelt [1]), halbzahlig rechnen. [S-Term [2]), $k = {}^1/_2$; P-Term $k = {}^3/_2$ ...].

§ 2. Anwendung auf die Spektren von He und Li^+. Die Rümpfe dieser Atome sind wasserstoffähnlich. Ihre Resonanzfrequenz entspricht dem Übergang $n = 1 \rightarrow n = 2$ und ist daher

$$\nu_0 = RZ_i^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right). \qquad (5)$$

Dabei ist Z_i für He gleich 2, für $Li^+ = 3$ zu setzen. Es ergibt sich so:

$$\text{für He: } \nu_0 = 3{,}29 \cdot 10^5,$$
$$\text{für } Li^+\text{: } \nu_0 = 7{,}41 \cdot 10^5.$$

Den Vergleich mit den Beobachtungen zeigen die folgenden Tabellen. [δ_1 ist durch (4a) gegeben; mit $p = 1$ und $Z = 1$ bzw. 2 für He bzw. Li^+.]

Tabelle 1.

Term	ber.	δ_1 für Helium beobachtet	
		Ortho-He	Par-He
P . .	0,044	0,069	— 0,011
D . .	0,0034	0,003	0,002
F . .	0,0906	0,001	0,001

Tabelle 2.

Term	δ_1 für Li^+	
	ber.	beob. [3]) für „Ortho-Li^+"
P . .	0,035	0,054
D . .	0,0027	0,003
F . .	0,0005	0,0004

[1]) Vgl. G. Wentzel, Ann. d. Phys. **76**, 803, 1925. Besonders § 4.

[2]) Wir bezeichnen die Terme ohne Rücksicht auf ihre Multiplizität mit großen Buchstaben.

[3]) S. Werner, Nature, 17. Oktober 1925.

Wir bemerken dazu, daß, wo eine erhebliche Abweichung zwischen den berechneten und beobachteten Werten vorkommt (P-Term von He), der berechnete Wert zwischen den Beobachtungswerten des Ortho- und Parasystems liegt. Bei Li^+ ist ein Parasystem zurzeit noch unbekannt.

§ 3. Terme der Erdalkalien, Zn, Cd, Hg und der entsprechenden Funkenspektren. Die Resonanzfrequenz ν_0 im Funkenspektrum der betrachteten Elemente ist eine SP-Kombination. Die beiden Komponenten dieses Dubletts können wir ohne weiteres zusammenschieben. p und Z sind gleich 1 zu setzen. Die folgende Tabelle vergleicht die Ergebnisse der Theorie mit den Beobachtungen [1]) in Hinsicht auf den Quantendefekt δ (Rydberg- + Ritzkorrektion) für die einzelnen Serienglieder. Die drei Terme eines Tripletts sind dabei durch einen Mittelwert ersetzt.

Tabelle 3.

	ν_0 (cm^{-1})	4 F-Term			5 F-Term			6 F-Term		
		δ ber.	beobachtet		δ ber.	beobachtet		δ ber.	beobachtet	
			Sing.	Tripl.		Sing.	Tripl.		Sing.	Tripl.
Mg	35 700	0,040	—	0,040	0,045	—	0,046	0,048	—	—
Ca	25 300	0,080	0,031	0,079	0,090	0,063	0,086	0,095	0,074	0,090
Sr	24 100	0,088	(– 0,14)	0,093	0,099	0,017	0,102	0,105	0,050	0,108
Ba	21 100	0,115	—	0,15	0,129	—	0,12	0,137	—	0,15

Linien, die durch Resonanz [2]) gestört sind, haben wir eingeklammert. In den ganz entsprechend gebauten Spektren von Al II und Si III [3]) sind die F-Terme durch Resonanzeffekte so stark gestört [4]), daß wir nur die Triplett-G-Terme ($K = 4{,}5$) zur Prüfung unserer Theorie heranziehen können. (Tabelle 4).

Tabelle 4.

	ν_0 (cm^{-1})	5 G-Term		6 G-Term	
		δ ber.	beob.	δ ber.	beob.
Al II	53 800	0,020	0,017	0,022	0,020
Si III	71 700	0,025	0,016	0,028	0,016

Bei den Spektren von Zn, Cd und Hg entsprechen schon den D-Termen nicht eindringende Bahnen, so daß wir auch diese nach unserer Theorie berechnen können. Bei Hg sind auch einige G-Terme

[1]) Nach Fowler, Report on Series in Line Spectra (London 1922). Singuletterme von Mg sind nicht bekannt; die von Ba sind sehr fraglich.

[2]) Vgl. G. Wentzel, ZS. f. Phys., erscheint demnächst.

[3]) Fowler, Phil. Trans. **225**, 1, 1925.

[4]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **77**, 43, 1925.

bekannt[1]). (Vgl. die folgenden Tabellen.) Wie die sonderbare Erscheinung, daß bei sehr hohen k und n die Quantendefekte δ manchmal negativ werden (Li, H-Terme von Hg), zu erklären ist, bleibt vorläufig noch dunkel[2]). Bei Hg ist die Bestimmung von ν_0 ziemlich unsicher, da die beiden Komponenten der Resonanzlinie schon verhältnismäßig stark getrennt sind.

Tabelle 5.

	ν_0 (cm^{-1})	3 D-Term			4 D-Term			5 D-Term		
		δ ber.	beobachtet		δ ber.	beobachtet		δ ber.	beobachtet	
			Sing.	Tripl.		Sing.	Tripl.		Sing.	Tripl.
Zn	48 900	0,12	0,13	0,09	0,13	0,16	0,09	0,14	0,18	0,09
Cd	45 400	0,14	0,13	0,10	0,16	0,15	0,09	0,16	0,17	0,09
Hg	40 000	0,18	0,08	0,07	0,20	0,07	0,06	0,21	0,07	0,06

Tabelle 6.

	ν_0 (cm^{-1})	4 F-Term			5 F-Term		
		δ ber.	beobachtet		δ ber.	beobachtet	
			Sing.	Tripl.		Sing.	Tripl.
Zn	48 900	0,021	—	0,022	0,024	—	0,031
Cd	45 400	0,025	—	0,029	0,028	—	0,033
Hg	40 000	0,032	0,024	0,025	0,036	0,029	0,026

Tabelle 7.

	ν_0 (cm^{-1})	5 G-Term		6 G-Term	
		δ ber.	beob. Tripl.	δ ber.	beob. Tripl.
Hg	40 000	0,0089	0,0044	0,0099	0,006

§ 4. Die alkalischen Erden und die Lithiumreihe. Bei den Spektren der Atome mit zwei äußeren Elektronen hatte uns die Annahme zum Ziele geführt, daß sich der Atomrumpf verhält wie ein isotroper Oszillator mit der Resonanzfrequenz des betreffenden Funkenspektrums.

Einen Atomrumpf mit zwei locker gebundenen Elektronen werden wir dementsprechend durch zwei derartige Oszillatoren ersetzen, denen wir die Funkenfrequenz $1\,S - 2\,P$ des Singulettsystems zuordnen. Die häufig als Resonanzlinie bezeichnete Frequenz $1\,S - 1\,p_1$ kommt als Interkombination nicht in Frage. Wir setzen daher $\nu_0 = 1\,S - 2\,P$.

[1]) Hansen, Takamine und Werner, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab; Mathematisk-fysiske Meddeleser V, 3.

[2]) Vgl. E. Schrödinger, l. c.

Diese Funkendifferenzen sind bis jetzt nur bei Al und Si II gemessen. Tabelle 8 gibt den Vergleich von Theorie und Beobachtung für die F-Terme dieser Elemente.

Tabelle 8.

	ν_0 (cm^{-1})	4 F-Term		5 F-Term		6 F-Term	
		δ ber.	beob.	δ ber.	beob.	δ ber.	beob.
Al	59 845	0,029	0,031	0,032	0,036	0,034	0,041
Si II	82 857	0,060	0,060	0,067	0,072	0,071	0,078

Bei den Spektren der Lithiumreihe [1]) (Li I, Be II usw.), in der ja der Atomrumpf ebenfalls aus zwei Elektronen, den K-Elektronen besteht, kommt als Resonanzfrequenz nur die Funkenlinie $1\,S - 2\,P$ in Betracht, die der K_α-Linie der Röntgenspektren entspricht. Da genaue Daten leider nicht verfügbar sind, benutzen wir die von Millikan und Bowen für K_α interpolierten Werte [2]). Auf die bei den höheren Termen der diffusen und Bergmannserie von Li auftretende Anomalie haben wir schon hingewiesen. Indessen ist hier auch Vorsicht gegenüber den experimentellen Daten am Platz. In Tabelle 9 vergleichen wir theoretische und experimentelle Daten an Hand der $2\,P$- und $3\,D$-Terme der betreffenden Elemente. Die systematischen Abweichungen am Schluß unserer Tabelle sind wohl auf die rohe Berechnung von ν_0 zurückzuführen.

Tabelle 9.

Spektrum.	$\nu_0 . 10^{-5}$ cm^{-1}	2 P-Term		3 D-Term	
		δ ber.	beob.	δ ber.	beob.
Li I	4,6	0,037	0,041	0,0027	0,0020
Be II	9,2	0,037	0,041	0,0027	0,0024
B III	15,8	0,028	0,042	0,0020	0,0026
C IV	23	0,023	0,038	0,0017	—

§ 5. Die Spektren der Alkalien und der zugehörigen „Stripped Atoms". Schon Born und Heisenberg einerseits und Schrödinger andererseits haben die Spektren der Alkalien durch die Annahme zu erklären versucht, daß das elektrische Feld des Valenzelektrons im Atomrumpf einen Dipol induziert, der dann wieder auf das

[1]) R. A. Millikan und I. S. Bowen, Nature **114**, 380, 1924.

[2]) Dieselben, Phys. Rev. **1**, 1, 1924. Auf ähnliche Werte führen Elektronenstoßmessungen. Vgl. K. T. Compton und F. L. Mohler, Bull. Nat. Res. Council **9**, 1, 1924.

äußere Elektron zurückwirkt. Die genannten Autoren haben auf Grund dieser Theorie aus den beobachteten Termgrößen plausible Werte für die Polarisierbarkeit α berechnet.

Wir werden umgekehrt auf Grund der hier zugrunde gelegten Anschauung über die Wechselwirkung zwischen Leuchtelektron und Rumpf eine Abschätzung der Rydbergkorrektion in den Alkalispektren geben, was einer Berechnung der Terme gleichkommt. Den Rumpf der Alkaliatome werden wir im Anschluß an die Theorie des periodischen Systems als ein Aggregat von sechs harmonischen Oszillatoren betrachten, die den sechs Elektronen der L_{21}- und L_{22}-Schale entsprechen [1]). Diesen Oszillatoren ordnen wir wieder die Resonanzfrequenz ν_0 des betreffenden Funkenspektrums zu. Letztere ist nicht direkt gemessen, wohl aber ist die Ionisierungsspannung J der Alkaliionen bekannt [2]). In Analogie zu den Edelgasen [3]) können wir ν_0 ungefähr gleich $0{,}8 \cdot J$ setzen. Die relativistischen Dubletts wie (L_{21}, L_{22}) können wir in eins zusammenziehen. Dieses ν_0 entspricht in gewissem Sinne den stärksten Linien der L- (bzw. M-, N- ...)Serie. In Tabelle 10 vergleichen wir die berechneten Rydbergkorrektionen δ_1 ($= \delta_{n=\infty}$) mit den beobachteten. Die D-Bahnen von K und Rb kommen anscheinend bereits in die Nähe der M-, bzw. N-Schale, die von Cs sind bereits ausgesprochene Tauchbahnen, weshalb sie in der folgenden Tabelle eingeklammert sind. Bei den F-Termen kommen Tauchbahnen nicht mehr in Frage und dementsprechend fällt auch der Vergleich zwischen Rechnung und Beobachtung durchweg befriedigend aus.

Tabelle 10.

	$J \cdot 10^{-5}$ cm^{-1}	$\nu_0 \cdot 10^{-5}$	δ_1 der D-Terme		δ_1 der F-Terme	
			ber.	beob.	ber.	beob.
Na	3,15	2,52	0,035	0,017	0,006	0,002
K	1,92	1,54	0,094	(0,25)	0,017	0,01
Rb	1,70	1,36	0,12	(0,35)	0,022	0,02
Cs	1,43	1,14	0,17	(0,45)	0,032	0,03

Weniger sicher sind die Werte der ν_0 bei den Spektren der Reihe Na I, Mg II, Al III ... Wir benutzen als ν_0 die von Millikan und Bowen [4])

[1]) Bei Annahme von acht Oszillatoren wären sämtliche im folgenden berechneten δ_1-Werte mit 1,33 zu multiplizieren.

[2]) Mohler, Scient. Pap. Bur. of Stand. **20**, 167; 1925 (bes. Tabelle 7).

[3]) G. Hertz und R. K. Kloppers, ZS. f. Phys. **31**, 463, 1925.

[4]) R. A. Millikan und I. S. Bowen, Phys. Rev. **1**, 1, 1924 (Fig. 2). Die dort gegebene Deutung dieser Linien ist ziemlich unsicher. Die beiden Na-Ninien

mit L_α bezeichnete Frequenz, die zum mindesten näherungsweise der Funkenresonanzfrequenz der edelgasähnlichen Spektren entspricht. Tabelle 11 gibt den Vergleich mit den Beobachtungen [1]), wobei zu beachten ist, daß die ν_0 von Si ab extrapoliert und wahrscheinlich zu groß sind.

Tabelle 11.

	Z	$\nu_0 . 10^{-5}$ cm^{-1}	3 D-Terme		4 F-Terme		5 G-Terme	
			δ ber.	beob.	δ ber.	beob.	δ ber.	beob.
Na . . .	1	2,66	0,024	0,011	0,0045	0,0016	0,0012	0,0010
Mg . . .	2	4,32	0,037	0,031	0,0068	0,0035	0,0018	—
Al . . .	3	6,16	0,040	0,051	0,0075	0,0048	0,0020	0,0027
Si . . .	4	8,28	0,040	0,065	0,0074	0,0056	0,0020	0,0029
P	5	10,7	0,037	0,074	0,0069	0,0063	0,0019	0,0032
S	6	13,4	0,034	0,079	0,0063	0,0068	0,0017	0,0035

Die numerische Übereinstimmung ist nicht besonders gut, doch wird wenigstens die Größenordnung und der charakteristische Gang der beobachteten δ einigermaßen richtig wiedergegeben.

Born und Heisenberg (l. c.) haben die Polarisierbarkeit der neonartigen Atomrümpfe durch eine im wesentlichen empirische Formel von der Art:

$$\alpha = C(Z - s)^{-3} \tag{6}$$

mit zwei verfügbaren Konstanten dargestellt. Diese steht mit unseren Ansätzen (2) in Widerspruch und scheint keine theoretische Berechtigung zu haben.

§ 6. Theoretische Begründung unserer Ansätze. Die Behauptung, daß auch kompliziertere Atomrümpfe kein konstantes Quadrupolmoment hätten, scheint zunächst ziemlich willkürlich zu sein. Indessen hat schon Stern [2]) darauf hingewiesen, daß den Atomen ein weit höherer Grad von elektrischer Symmetrie zukommen müsse, als dies nach den üblichen Modellvorstellungen zu erwarten ist.

Eine tiefergehende korrespondenzmäßige Begründung des Fehlens konstanter Quadrupolmomente verdankt Verf. einer freundlichen Mitteilung der Herren Wentzel und Pauli: Rein klassisch gerechnet ist

---

können besser als Analoga der von Hertz gemessenen Neon-Resonanzlinien gedeutet werden, wie auch die Übereinstimmung des in Tabelle 10 berechneten ν_0 mit dem beobachteten (Tabelle 11) zeigt. Vgl. P. Jordan, ZS. f. Phys. **31**, 877, 1925.

[1]) I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **3**, 295, 1925.

[2]) O. Stern, ZS. f. Phys. **7**, 249, 1922; W. Gerlach, Phys. ZS. **26**, 816, 1925.

die Summe der Quadrupolenergien, genommen über alle kontinuierlichen Orientierungen zweier Bahnen, gleich Null. Eine S-Bahn hat jedoch nach der Quantentheorie zwei feste Orientierungen, die beide die gleiche Quadrupolenergie ergeben. Nimmt man an, daß die Summe der Quadrupolenergien — genommen über alle diskontinuierlichen Orientierungen — auch in der Quantentheorie gleich Null ist, so muß man schließen, daß die einzelne S-Bahn kein konstantes Quadrupolmoment haben kann. Ebenso sieht man leicht, daß abgeschlossene Schalen keine konstanten Quadrupolmomente haben können. Dagegen dürfte unsere Schlußweise z. B. auf die Spektren von C und Si kaum anwendbar sein, da hier das Ion sich in einem P-Zustand befindet.

Zum Schluß möge bemerkt werden, daß die Annahme unserer polarisierbaren Elektronenbahnen im Atomrumpf wahrscheinlich unter sehr viel allgemeineren Gesichtspunkten zu rechtfertigen ist. Reiche und Thomas[1]) haben von quantentheoretischen Betrachtungen aus das elektrische Moment eines Atoms für Röntgenstrahlen berechnet, indem sie die Eigenfrequenzen des Atoms gegen die Röntgenfrequenz vernachlässigten und ihren „Summensatz" zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten heranzogen. Wenn wir in unserem Falle umgekehrt die sichtbare Frequenz gegen die Eigenfrequenzen des Atomrumpfes vernachlässigen und diese auf die Resonanzlinie zusammenziehen, so kommen wir für das elektrische Moment auf dem gleichen, also ebenfalls quantentheoretischen Wege zu unserer Ausgangsgleichung (2) (elektrisches Moment für die Feldstärke 1), in der dann $3p$ die Anzahl der im Summensatz von Reiche und Thomas vorkommenden Freiheitsgrade der Elektronen, also p die Anzahl dieser Elektronen bedeutet.

G. Wentzel hat kürzlich die Wechselwirkung zweier Elektronenbahnen nach der Störungsmethode behandelt und eine unserer Gleichung (3) ganz ähnliche Formel erhalten. Wie man sieht, sind die entwickelten Formeln von speziellen Modellvorstellungen weitgehend unabhängig.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Geheimrat Prof. Sommerfeld und Herrn Privatdozent Dr. Wentzel möchte ich zum Schluß für vielfache Förderung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

München, Institut für theoretische Physik.

---

[1]) F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwissenschaften **11**, 584, 1923.

Zur Thermodynamik und Statistik der Quantenprozesse. (Beitrag zur Intensitätsfrage der Spektrallinien.)

Von **Walter Heitler** in München.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Januar 1926.)

In der thermodynamischen Behandlung der Strahlungsgleichgewichte wird das Massenwirkungsgesetz angewandt, wobei die Strahlung als selbständiger chemischer Stoff fungiert; als Konzentrationen sind dabei im Falle „verdünnter" Strahlung (Wiensches Gesetz) die Dichten im Phasenraum einzusetzen, im Falle konzentrierterer Strahlung dagegen gewisse „aktive" Phasendichten. — In der statistischen Behandlung der Prozesse wird mittels einer von Bose angegebenen Methode gezeigt, wie man analog zur Statistik eines Zustandes eine Statistik der Prozesse aufbauen kann. Man gelangt zu je einem Ausdruck für die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit" eines Prozesses in der klassischen und in der Boseschen Statistik. Die Gleichgewichtsbedingung liefert die statistische Begründung für die im ersten Teile gemachten Festsetzungen. Die Ausdrücke für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines Prozesses werden auf die Intensitätsfrage der Spektrallinien angewandt. Es werden die Intensitäten zweier verschiedener Serien — in Übereinstimmung mit der Erfahrung — verglichen. Schließlich wird gezeigt, daß man mittels der Boseschen Statistik — aus gewissen der Erfahrung entnommenen Annahmen — die Summenregeln erhalten kann, was mit Hilfe der klassischen Statistik unmöglich ist.

Einleitung. In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) habe ich gezeigt, daß sich das Gleichgewichtsschema der Quantenprozesse wesentlich vereinfachen läßt, wenn man die Übergangswahrscheinlichkeiten (Anzahl der Elementarprozesse in der Zeiteinheit) nicht proportional der Dichte der Strahlung, sondern proportional der Dichte der Strahlung im Phasenraum setzt. Auch wenn Übergänge beispielsweise durch Elektronen induziert werden, ist es nützlich, die Übergangswahrscheinlichkeiten proportional der Dichte im Phasenraum anzusetzen. Die Vereinfachung besteht dann in folgenden zwei Punkten: 1. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden in beiden Richtungen gleich. 2. Verwendet man die Gleichgewichtsbedingung dazu, um die Phasendichte eines an dem Prozeß beteiligten „Stoffes" (z. B. der Strahlung) auszurechnen, so treten keinerlei erst aus der Erfahrung zu bestimmende Größen auf. Das angegebene Schema enthält aber noch einen Ansatz, der von einem rein quantenhaften (ohne Analogie zur klassischen Theorie) Standpunkt aus schwer verständlich ist: Die „B-Prozesse" (erzwungene Ausstrahlungen). Durch sie wird außerdem eine Unsymmetrie der Gleichgewichtsbedingung

[1]) W. Heitler, ZS. f. Phys. **34**, 526, 1925.

hervorgerufen, indem die eine Richtung des Prozesses (die der Emission) bevorzugt scheint. Würde man die *B*-Prozesse weglassen, so würde die Strahlung in der Gleichgewichtsbedingung eine völlig gleiche Rolle spielen, wie die materiellen Teilnehmer des Prozesses. Allerdings könnte dann Gleichgewicht nur mit einer Strahlung bestehen, die nach dem Wienschen Gesetz verteilt ist. Es wird sich nun tatsächlich herausstellen, daß diese *B*-Prozesse keine Daseinsberechtigung haben. Daher führt die klassische Statistik [im Gegensatz zu der von Bose[1]) und Einstein[2]) begründeten Statistik] zum Wienschen Strahlungsgesetz und nicht zum Planckschen. Erst die neue Statistik führt — auch bei der Betrachtung des Strahlungsgleichgewichts — zum Planckschen Gesetz. Das hat schon Bose[3]) in einer zweiten Arbeit gezeigt. Auch da existieren keine *B*-Prozesse, und die Symmetrie der Gleichgewichtsbedingung bleibt gewahrt. Die Strahlung tritt völlig gleichberechtigt neben den materiellen Teilnehmern des Prozesses auf. Diese Gleichberechtigung von Strahlung und Materie legt es überhaupt nahe, die Quantenprozesse direkt als chemische Reaktionen aufzufassen, bei denen die Strahlung als selbständiger chemischer Stoff fungiert. Wir werden demgemäß im ersten Abschnitt die Quantenprozesse einer rein chemisch-thermodynamischen Behandlung unterziehen. Im zweiten — statistischen — Abschnitt sollen dann die in I. gemachten Festsetzungen tiefer — statistisch — begründet werden, unter Benutzung der von Bose[3]) in seiner zweiten Arbeit angegebenen Methode. Diese Methode wird sich ferner als fruchtbar erweisen für manche Fragen, die die Häufigkeit der Prozesse auch im Nichtgleichgewicht betreffen, insbesondere für die Intensität der Spektrallinien.

I. Thermodynamische Behandlung des Strahlungsgleichgewichts.

§ 1. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Strahlungsgleichgewicht (klassische Theorie). Um die Quantenprozesse einer rein thermodynamischen Behandlung und insbesondere dem Massenwirkungsgesetz unterwerfen zu können, bedarf es zunächst einer präzisen Definition dessen, was eine „Reaktion" genannt werden soll. Nach dem in der Einleitung Gesagten setzen wir fest: Betrachten wir den Phasenraum eines jeden an der Reaktion teilnehmenden Stoffes (also auch der Strahlung!), so soll als „chemischer Stoff" das betrachtet

[1]) Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.
[2]) Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261, Nr. 22, und die folgenden Arbeiten.
[3]) Bose, ZS. f. Phys. **27**, 384, 1924.

werden, was in einer einzigen Phasenzelle enthalten ist[1]). Eine „Reaktion" verläuft dann zwischen ganz bestimmten Phasenzellen. Mit dieser Festsetzung würden wir uns allerdings manchmal in Widerspruch begeben mit dem ursprünglichen Sinne des Wortes Reaktion: Betrachten wir beispielsweise den Emissions- und Absorptionsprozeß eines Bohrschen Atoms. Ein solches hat eigentlich zwei voneinander unabhängige Phasenräume (d. h. die Verteilung über den einen Phasenraum ist unabhängig von der über den anderen): 1. der Phasenraum des Schwerpunktes, 2. der Phasenraum der inneren Freiheitsgrade. Der Zustand eines Atoms ist erst durch die Koordinaten in beiden Phasenräumen beschrieben. Für unsere Rechnung haben wir an sich als chemischen „Stoff" die Teilchen einer Phasenzelle im einen Phasenraum, die sich gleichzeitig auch in einer bestimmten Phasenzelle des anderen Phasenraumes befinden, zu nehmen. Nun ist aber offenbar z. B. für den Emissionsprozeß eines Bohrschen Atoms die Geschwindigkeit des Atoms vollkommen gleichgültig. Wir ergänzen daher unsere Festsetzung folgendermaßen:

Soll bei einem Prozeß der Inhalt mehrerer Phasenzellen als ein Stoff betrachtet werden, so ist über alle diese Zellen zu integrieren. Im Falle des Bohrschen Atoms heißt das: Es ist über alle Geschwindigkeiten des Schwerpunktsphasenraums zu integrieren. Die Phasendichte ist also nur in dem Phasenraum der inneren Freiheitsgrade zu nehmen. Diese Phasendichte ist dann aber direkt gleich der Anzahl der Atome, die sich auf dem betreffenden Niveau befinden. Nur wenn dieses Niveau entartet ist (mehrere Zellen gleicher Energie), ist noch durch das statistische Gewicht des Niveaus zu dividieren. Diese Festsetzung wird sich bald als nützlich erweisen, und wird im zweiten Abschnitt noch näher begründet werden.

Wir schreiben nun die Gleichgewichtsbedingung für das Bohrsche Atom in Form des Massenwirkungsgesetzes hin. Als Konzentration setzen wir die Dichte im Phasenraum ein. Nun ist es gerade für Prozesse, die mit Lichtemission oder -absorption verlaufen, charakteristisch, daß es eigentlich zwei Prozesse gibt, die die materiellen Teilnehmer des „Prozesses" vom Anfangszustand in den Endzustand befördern: Der eine ist der Emissions- bzw. Absorptionsprozeß. Andererseits aber kann in jedem Falle der Prozeß auch auf rein thermischem Wege geleitet werden, ohne

[1]) Diese Festsetzung ist gelegentlich schon von Einstein u. a. gemacht worden. Es gehört dazu die Annahme, daß der Inhalt verschiedener Zellen durch semipermeable Wände tatsächlich getrennt werden kann.

Strahlungsemission und -absorption. Das kommt daher, daß Strahlung vollkommen in Wärme verwandelt werden kann. Ein Bohrsches Atom kann also zwischen den beiden Niveaus i und k ($k > i$) zweierlei Reaktionen ausführen:

1. Die rein thermische Reaktion mit der Wärmetönung

$$Q = \varepsilon_k - \varepsilon_i. \tag{1}$$

Die Reaktion entspricht durchaus in der Chemie einer Umwandlung von Isomeren ineinander, die auch unter Wärmetönung verläuft. Es gilt dann

$$\frac{\varrho_k}{\varrho_i} = \frac{N_k}{N_i} = K_1(T, V) \quad \text{(Massenwirkungsgesetz)}, \tag{2}$$

(ϱ_i „Dichte" der Bohrschen Atome im i-Zustand)

und

$$\frac{d \ln K_1}{d T} = \frac{Q}{k T^2} \quad \text{(Reaktionsisotherme)} \tag{3}$$

oder

$$K_1 = k_1 e^{-\frac{\varepsilon_k - \varepsilon_i}{k T}} \quad \text{(Boltzmannscher Satz)}. \tag{4}$$

2. Die Lichtemission und -absorption. Dabei gilt

$$Q = 0. \tag{1'}$$

Die Reaktion entspricht in der Chemie etwa einer Dissoziation vom Typus

$$A + B \rightleftarrows AB,$$

wobei die Dissoziationswärme gleich Null ist. Hier heißt die entsprechende Gleichung

$$\text{Atom im Zustand } i + h\nu = \text{Atom im Zustand } k.$$

Daraus folgt:

$$\frac{\varrho_k}{\varrho_i \varrho_\nu} = \frac{N_k}{N_i \varrho_\nu} = K_2 \quad \text{(Massenwirkungsgesetz)}. \tag{2'}$$

(ϱ_ν Dichte der Strahlung im Phasenraum.)

$$\frac{d \ln K_2}{d T} = 0 \tag{3'}$$

oder

$$K_2 = k_2. \tag{4'}$$

Setzt man voraus, wie das bis jetzt immer geschah, daß das rein thermische Gleichgewicht der materiellen Komponenten durch die Anwesenheit der Strahlung nicht gestört wird, so kann man aus der Reaktion 1. den Ausdruck für N_k/N_i übernehmen und es folgt:

$$\varrho_\nu = \frac{k_1}{k_2} e^{-\frac{h\nu}{k T}} \quad \text{(Wiensches Strahlungsgesetz)}. \tag{5}$$

§ 2. Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes. In den Überlegungen des vorigen Paragraphen blieb noch eine Integrationskonstante k_1 bzw. k_2 unbestimmt. Diese Integrationskonstante hängt weder von den Dichten noch von der Temperatur oder dem Volumen ab. Sie kann also nur den Sinn haben, daß sie das gegenseitige Verhältnis der Einheitsvolumina der Phasenräume bei den verschiedenen Stoffen festlegt. Durch geeignete Wahl dieser Einheitsvolumina können wir diese Konstante zu 1 machen. Wir behaupten, daß diese Wahl dann getroffen ist, wenn als Einheitsvolumen die Größe h^s einer Phasenzelle (eine universelle Konstante) gewählt wird. In der Tat drückt (4), (4') bzw. (5) bei dieser Wahl der Phasenzellen nur dann den Inhalt der Quantenstatistik bzw. das Wiensche Gesetz richtig aus, wenn $k = 1$ gesetzt wird. Das ist gerade das Ergebnis — in anderer Form ausgesprochen — der anfangs zitierten Arbeit (wenn man dort die B-Prozesse überall wegläßt).

Wir wollen jetzt allgemein beweisen, daß durch Wahl der universellen Größe h^s als Einheitsvolumen des Phasenraums die Konstante des Massenwirkungsgesetzes für eine bestimmte Klasse von Prozessen — speziell die Strahlungsprozesse — gleich 1 wird. Betrachten wir wieder die beiden obigen Prozesse: Das charakteristische für den zweiten Prozeß war, daß die Strahlung mit in das Massenwirkungsgesetz ein bezogen wurde und dadurch die Wärmetönung $Q = 0$ wurde. Allgemein, behaupten wir, wird die Konstante k dann gleich 1, wenn die Wärmetönung Null ist.

Wir hatten oben festgesetzt, daß als chemischer Stoff der Inhalt einer Phasenzelle betrachtet werden soll. Eine solche Phasenzelle hat aber eine ganz bestimmte Energie ε_i (der Index bezieht sich auf den Stoff). Die Bedingung, daß die Wärmetönung des Prozesses verschwinden soll, kann dann dahin ausgesprochen werden, daß

$$\sum_{(i)} \varepsilon_i = 0. \tag{6}$$

Die Summe ist algebraisch über alle „Stoffe", auch über die Strahlung zu erstrecken. (Beispiel: Bohrsches Atom: hier gilt $\varepsilon_k - \varepsilon_i - h\nu = 0$.)

Ferner hatten wir vorausgesetzt: Die materiellen Teilnehmer des Prozesses sollen für sich allein schon im thermischen (also nicht nur Strahlungs-) Gleichgewicht sein. Die Bedingung dafür liefert die Thermodynamik. Es muß die algebraische Summe der thermodynamischen Potentiale (Ableitung der freien Energie nach den Teilchenzahlen) verschwinden. Es muß also sein

$$\sum_{(i)} f_{(i)} = 0. \tag{7}$$

Der Summationsindex j soll ausdrücken, daß die Summe auch über die materiellen Teilnehmer zu erstrecken ist. In f ist ferner die innere Energie nicht mehr mitzuzählen, weil Atome mit verschiedenen inneren Zuständen chemisch verschieden sind. f ist also nur der rein kinetische Anteil des thermodynamischen Potentials.

Zum Beweis unserer Behauptung haben wir jetzt nur noch nötig, den Ausdruck für die Phasendichte hinzuschreiben. Das hat Gibbs[1]) gelehrt. Nach Gibbs ist die Dichte im Phasenraum für irgend einen Stoff gegeben durch den Ausdruck

$$\varrho_i = e^{\frac{f_i - \varepsilon_i}{kT}} \tag{8}$$

(Über den Gültigkeitsbereich dieser Formel wird noch im nächsten Paragraphen gesprochen werden.) Für die Strahlung ist nach (5) $\varrho_\nu = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$.

Bildet man nun das Produkt

$$\prod_{(i)} \varrho_i = \prod_{(i)} e^{\frac{f_i - \varepsilon_i}{kT}} = e^{\frac{\Sigma f_j - \Sigma \varepsilon_i}{kT}}, \tag{9}$$

wobei also für die Strahlung $f_\nu = 0$ zu setzen ist, so sieht man aus (6) und (7), daß dieses Produkt den Wert 1 annimmt. Damit ist unsere Behauptung bewiesen.

§ 3. Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz. Einführung von Aktivitäten. Unsere bisherigen Betrachtungen haben gezeigt, daß die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Strahlungsgleichgewichte zum Wienschen Strahlungsgesetz führt. Auf der anderen Seite ist es aber in der Chemie bekannt, daß das Massenwirkungsgesetz keine unbeschränkte Gültigkeit hat, sondern nur gilt, wenn die Moleküle aufeinander keine Kräfte ausüben (ideale Gase usw. oder verdünnte Lösungen). Trotzdem pflegt man dort auch für konzentrierte Lösungen das Massenwirkungsgesetz formal anzusetzen: Aber dann sind die darin vorkommenden Größen c nicht mehr die Konzentrationen, sondern haben eine andere Bedeutung: Man nennt sie Aktivitäten. Sie werden gerade so definiert, daß für sie das Massenwirkungsgesetz gilt und daß sie für verdünnte Lösungen in die Konzentrationen übergehen. Man kann sie auf einem allgemein gangbaren Wege einführen[2]).

---

[1]) W. Gibbs, Statistische Mechanik, deutsch von Zermelo. Leipzig 1905.

[2]) Formal macht man das so: Für verdünnte Lösungen heiße das thermodynamische Potential (die Ableitung der freien Energie bei konstantem Druck nach N_i) $\frac{\partial F}{\partial N_i} = f_i = f_i^0 + kT \ln \varrho_i$. Die Gleichgewichtsbedingung lautet

Ganz analog gilt unsere Gleichung (2′) nur für kleine Strahlungsdichten, solange nämlich das Plancksche mit dem Wienschen Strahlungsgesetz zusammenfällt. Wir können sie aber formal auch für hohe Strahlungsdichten ansetzen, indem wir unter ϱ_ν nicht die wahre Strahlungsdichte verstehen, die im chemischen Falle den Konzentrationen entspricht, sondern eine „aktive oder freie Dichte", die der Aktivität entspricht, und gerade so wie letztere dadurch definiert ist, daß (2′) immer gelten soll. Verstehen wir unter ϱ_ν jetzt also die aktive Phasendichte, während wir die wahre Phasendichte mit u_ν bezeichnen wollen, so bleibt (2′) und damit (5) für beliebige Strahlungsdichten stets bestehen, (5) aber gilt jetzt für die aktive Phasendichte (mit $k = 1$ aus den in § 2 genannten Gründen): Da nach dem Planckschen Gesetz $u_\nu = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$, so folgt

$$\varrho_\nu = \frac{u_\nu}{1 + u_\nu}.$$

Warum dieser Zusammenhang zwischen der aktiven und der wahren Phasendichte besteht, darüber kann die Thermodynamik keine Antwort geben. Ebensowenig auf die zweite Frage: Was ist der Mechanismus, der dazu führt, daß gerade bei der Anwendung der Dichte (bzw. der freien Dichte) im Phasenraum das Massenwirkungsgesetz diese vereinfachte Gestalt annimmt? Diese Fragen werden nur durch eine tiefergehende statistische Behandlung der Gleichgewichte beantwortet werden.

Vorher aber wollen wir noch allgemein (ohne Spezialisierung auf einen bestimmten Prozeß oder eine bestimmte Statistik) angeben, welchen Wert die Aktivitäten bei Reaktionen haben, für die $\Sigma \varepsilon_i = 0$ ist. Dazu brauchen wir nur die Überlegungen des § 2 umzukehren. Wir hatten dort gesehen: Es müssen zwei Gleichungen bestehen

$$\Sigma f_j = 0 \quad \text{und} \quad \Sigma \varepsilon_i = 0,$$

unabhängig von jedem Massenwirkungsgesetz. Folglich muß auch eine Beziehung bestehen

$$e^{\frac{\Sigma f_j - \Sigma \varepsilon_i}{kT}} = 1, \tag{9a}$$

wieder unabhängig von jedem Massenwirkungsgesetz. Die Größe $e^{\frac{f-\varepsilon}{kT}}$

$\Sigma f_i = 0$ oder $kT \ln \Pi \varrho_i = -\Sigma f_i^0$. Für große Konzentrationen definiert man dann die Aktivitäten a_i durch die Gleichung $f_i = f_i^0 + kT \ln a_i$. Die Bedingung $\Sigma f_i = 0$ liefert dann auch jetzt $\ln \Pi a_i = -\frac{1}{kT} \Sigma f_i^0$, das Massenwirkungsgesetz.

ist aber nur bei idealen Lösungen die wahre Phasendichte. Ist sie es, bei nichtidealen Lösungen, nicht, so ist es jedenfalls nützlich, sie aktive oder freie Phasendichte zu nennen, aus dem Grunde, weil für sie 1. das Massenwirkungsgesetz gilt, und 2. weil sie im Grenzfall in die wahre Phasendichte übergeht.

II. Statistik der Prozesse.

§ 4. Thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Prozesse. Die Methode, mittels deren man eine Statistik der Prozesse aufbauen kann, ist im wesentlichen schon von Bose[1]) in seiner zweiten Arbeit gegeben. Es mag aber trotzdem nützlich sein, hier noch einmal diese Theorie, besonders eine Gegenüberstellung der Ergebnisse, die die klassische und die neue Statistik liefert, unter etwas allgemeineren Gesichtspunkten darzustellen, weil durch die Anwendungen, die im nächsten Paragraphen besprochen werden sollen, eine eindeutige Entscheidung zwischen klassischer und Bose-Einsteinscher Statistik möglich zu sein scheint

Die Statistik der Prozesse ist vollkommen analog der bekannten Statistik eines Zustandes. In jeder Statistik eines Zustandes fragt man folgendermaßen: Auf wieviele Arten läßt sich ein gegebener „makroskopischer" Zustand durch „mikroskopische" Zustände realisieren (wobei alle einzelnen mikroskopischen Zustände a priori gleichwahrscheinlich sind)? Diese Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten ist die thermodynamische Wahrscheinlichkeit W. In der Art der Definition eines „mikroskopischen" und eines „makroskopischen" Zustandes aber unterscheiden sich die klassische Statistik und die Bose-Einsteinsche Statistik.

Wir wollen die Festsetzungen beider Theorien einander gegenüberstellen: Man kann die Beschreibung eines „Zustandes" in drei Stufen aufbauen, von denen jede folgende weniger genau ist als die vorhergehende. Die genaueste Beschreibung ist folgende:

1. Ein Zustand ist eindeutig definiert, wenn angegeben ist, in welcher (numeriert gedachten) Zelle jedes einzelne (numeriert gedachte) Teilchen sich befindet (mikroskopischer Zustand der klassischen Statistik). Die nächst ungenauere Beschreibung:

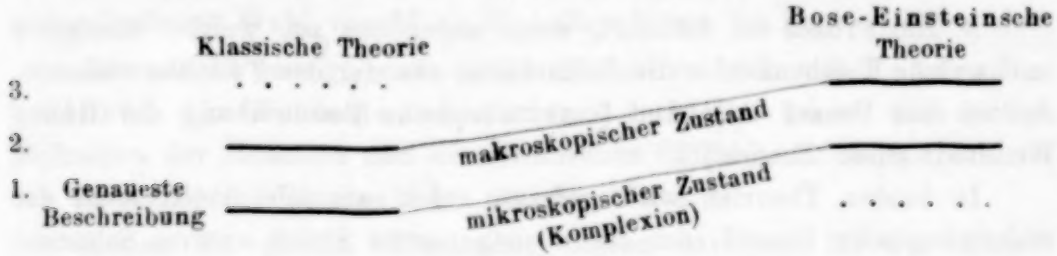
2. Ein Zustand ist definiert, wenn angegeben ist, wieviele Teilchen in jeder (numeriert gedachten) Zelle sitzen. Die Individualität der Teilchen ist gleichgültig. Dies ist der makroskopische Zustand der

[1]) Bose, ZS. f. Phys. **27**, 384, 1924.

klassischen Theorie und gleichzeitig der mikroskopische Zustand der Bose-Einsteinschen.

3. Ein Zustand ist definiert, wenn angegeben ist, wieviele Zellen in jedem gegebenen Energiegebiet von der Breite ΔE eine gegebene Zahl r Teilchen enthalten ($r = 1$ bis ∞), Individualität der Zellen gleichgültig (makroskopischer Zustand der Einsteinschen Theorie).

Wir könnnen uns das an folgendem Schema verbildlichen:



Der unterste jeweils ausgezogene Strich bedeutet die Komplexion (mikroskopischer Zustand), wird also als a priori gleichwahrscheinlich angenommen. Die punktierten Striche bedeuten Zustandsbeschreibungen, die in der betreffenden Theorie nicht weiter interessieren. Auf gleicher Höhe stehende Striche besitzen also in den verschiedenen Theorien verschiedene Wahrscheinlichkeit.

Die Definition für den mikroskopischen Zustand wird in der klassischen Theorie aus der Annahme hergeleitet, daß für ein einzelnes Elementarteilchen a priori gleichwahrscheinlich gleich große Gebiete des Phasenraums sein sollen, unabhängig davon, ob und wieviele Teilchen sich in derselben Gegend des Phasenraums befinden (Hypothese der statistischen Unabhängigkeit der Elementarteilchen). Damit, daß die Bosesche Theorie eine andere Festsetzung über den Mikrozustand macht, gibt sie die Hypothese der statistischen Unabhängigkeit auf.

Das Resultat ist in beiden Theorien natürlich grundverschieden. Der Grund ist die vorderhand noch rätselhafte „statistische Beeinflussung" der Elementarteilchen in der Bose-Einsteinschen Theorie, die sich in dem anderen Gleichwahrscheinlichkeitsansatz ausdrückt. Über die physikalische Natur dieser statistischen Beeinflussung ist, abgesehen von einem Deutungsversuche von Landé[1]), nichts Näheres bekannt.

Die Beschreibung eines Prozesses kann man nun ganz analog durchführen, wie die Beschreibung eines Zustandes. Wir schließen direkt an das obige Schema an:

---

[1]) Landé, ZS. f. Phys. **33**, 571, 1925.

1. Ein Prozeß ist eindeutig definiert, wenn angegeben ist, welches einzelne Teilchen an dem Prozeß teilnimmt (mikroskopische Beschreibung der klassischen Theorie).

2. Ein Prozeß ist definiert, wenn angegeben ist, aus welcher Zelle das Teilchen stammt, das an dem Prozeß teilnimmt, oder kurz, welche Zelle daran teilnimmt (makroskopische Beschreibung der klassischen Theorie, zugleich mikroskopische der Bose-Einsteinschen).

3. Ein Prozeß ist definiert, wenn angegeben ist, welche Energie ε und welche Teichenzahl r die Zelle hatte, aus der das Teilchen stammte, das an dem Prozeß teilnimmt [makroskopische Beschreibung der Bose-Einsteinschen Theorie][1]).

In beiden Theorien wird gefragt: Auf wieviele Arten kann der makroskopische Prozeß (der obere ausgezogene Strich unseres Schemas) durch mikroskopische Prozesse (der untere ausgezogene Strich) realisiert werden? Der Zahl der Realisationsmöglichkeiten setzen wir die Wahrscheinlichkeit des Prozesses proportional.

Betrachten wir nun irgend einen Prozeß, der durch die Gleichung charakterisiert sei

$$A_1 + A_2 + \cdots + A_n \rightleftarrows B_1 + B_2 + \cdots + B_m .$$

Jeder „Stoff“ A und B habe seinen Phasenraum und seine Zellen. Dann muß in der klassischen Theorie gefragt werden: Auf wieviele Arten kann der Prozeß, zwischen den für jeden „Stoff“ jeweils genau vorgegebenen Zellen realisiert werden? Eine bestimmte Realisationsmöglichkeit ist dann durch die Angabe der Nummern aller reagierenden Teilchen für jeden Stoff gegeben. Die Zahl der Realisationsmöglichkeiten für den Austritt eines Teilchens aus einer bestimmten Zelle ist dann r_{A_i}, wenn r_{A_i} die Zahl der Teilchen in der Zelle A_i ist; für den Eintritt eines Teilchens in eine Zelle aber ist die Zahl der Realisationsmöglichkeiten gleich 1. Folglich ist die „thermodynamische Wahrscheinlichkeit“ für den Prozeß in der Richtung von links nach rechts

$$F \prod_{A_i} r_{A_i} \quad (F \text{ Konstante}) \tag{10}$$

[1]) Diese Festsetzung behauptet also, daß alle verschiedenen Zellen gleicher Energie und gleicher Molekülzahl r für den Prozeß gleichberechtigt sind. Das ist aber nach dem Korrespondenzprinzip durchaus nicht der Fall. Vielmehr hängt da die Wahrscheinlichkeit eines Prozesses noch durchaus von der Zellennummer, d. h. von den speziellen Eigenschaften (Koordinaten) der Zelle ab. Ob unsere Festsetzung, die hier also nur aus Analogiegründen zur Statistik des Zustandes gemacht wird, richtig ist, kann natürlich nur die Erfahrung entscheiden.

in der umgekehrten Richtung

$$F\prod_{B_k} r_{B_k}$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann

$$\prod r_{A_i} = \prod r_{B_k}. \tag{11}$$

Das ist aber genau Gleichung (9), wenn man bedenkt, daß die r bei der getroffenen Wahl von h^3 als Einheitsvolumen die Phasendichten sind.

Hiermit ist gezeigt, daß die klassische Statistik mit Notwendigkeit auf die Festsetzungen des § 1 führt (siehe die dortige Definition der Reaktion und des chemischen Stoffes), und auch somit auf das Gesetz der verdünnten Gase und Strahlung.

Genau die gleiche Überlegung führen wir jetzt für die Bose-Einsteinsche Statistik durch. Eine bestimmte Realisierungsmöglichkeit ist dann charakterisiert, wenn die Nummer aller Zellen angegeben wird, aus denen ein Teilchen ein- oder austritt.

Hier muß folgendermaßen gefragt werden: Jeder der Stoffe A und B besitzt in einem vorgegebenen engen Energiebereich (eventuell durch den Prozeß bestimmt, sonst beliebig) eine Anzahl Quantenzellen, von denen wiederum ein gewisser Bruchteil eine vorgegebene Zahl r Teilchen enthält. Findet der Prozeß in der Richtung von links nach rechts statt, so ist dazu notwendig, daß je ein Teilchen der Stoffe A aus einer Zelle verschwindet. Enthielt die Zelle vorher r Teilchen, so enthält sie jetzt nur noch $r-1$ Teilchen, sie ist also aus der Gruppe der Zellen mit r Teilchen zu der Gruppe mit $r-1$ Teilchen übergetreten. Ferner ist zu dem Prozeß notwendig, daß je ein Teilchen der Stoffe B in eine Zelle eintritt, mithin eine Zelle der Stoffe B aus der Gruppe mit $s-1$ Teilchen zu der Gruppe mit s Teilchen übergeht. Wir haben nun zu fragen: Auf wieviele Weisen kann es geschehen, daß je eine Zelle A_i von r_i zu $r_i - 1$, und eine Zelle B_i von $s_i - 1$ zu s_i übergeht? Wir geben uns also eine Reihe von Zahlen $r_1, r_2 \dots r_n, s_1, s_2 \dots s_m$ vor, so daß die Zahl der Zellen, die zu den Stoffen $A_1 \dots A_n, B_1 \dots B_m$ gehören und die $r_1 \dots r_n$, $s_1 \dots s_m$ Teilchen enthalten, und die die vorgegebene Energie $\varepsilon_{A_1} \dots \varepsilon_{A_n}$, $\varepsilon_{B_1} \dots \varepsilon_{B_m}$ haben, gleich ist $p_{r_1}^{(\varepsilon_{A_1})} \dots p_{r_n}^{(\varepsilon_{A_n})}, p_{s_1}^{(\varepsilon_{B_1})} \dots p_{s_m}^{(\varepsilon_{B_m})}$. Wie oft kann der Prozeß zwischen vorgegebenen $\varepsilon_{A_1} \dots \varepsilon_{A_n}$, $\varepsilon_{B_1} \dots \varepsilon_{B_m}$ und $r_1 \dots r_n$, $s_1 \dots s_m$ realisiert werden? Daß irgend eine Zelle A_1 von r_1 zu $r_1 - 1$ übergeht, kann offenbar auf $p_{r_1}^{(\varepsilon_{A_1})}$ fache Weise realisiert werden.

Demgemäß ist die Zahl der Realisationsmöglichkeiten für den Prozeß von links nach rechts (die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des jetzt makroskopisch definierten Prozesses)

$$F p_{r_1}^{(^sA_1)} \cdot p_{r_2}^{(^sA_2)} \cdots p_{r_n}^{(^sA_n)} \cdot p_{s_1-1}^{(^sB_1)} \cdots p_{s_m-1}^{(^sB_m)}. \tag{12}$$

Und die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$p_{r_1}^{(^sA_1)} \cdots p_{r_n}^{(^sA_n)} \cdot p_{s_1-1}^{(^sB_1)} \cdots p_{s_m-1}^{(^sB_m)} = p_{r_1-1}^{(^sA_1)} \cdots p_{r_n-1}^{(^sA_n)} \cdot p_{s_1}^{(^sB_1)} \cdots p_{s_m}^{(^sB_m)}$$

oder

$$\prod_{i=1}^{i=n} \frac{p_{r_i}^{(^sA_i)}}{p_{r_i-1}^{(^sA_i)}} = \prod_{i=1}^{i=m} \frac{p_{s_i}^{(^sB_i)}}{p_{s_i-1}^{(^sB_i)}}. \tag{13}$$

Das ist die Gleichgewichtsbedingung der Bose-Einsteinschen Statistik.

Es ist hier also, um die Analogie mit den Festsetzungen des § 1 herzustellen, definiert: Ein chemischer Stoff ist der Inhalt aller Phasenzellen mit gleichem ε und r, und eine Reaktion verläuft zwischen Zellen mit vorgegebenem ε und r. Auch hier gilt die Zusatzfestsetzung: Ist für einen Prozeß eine Energie ε unwesentlich, so ist in (12) über alle diese Energien zu integrieren.

Wir machen jetzt Gebrauch von den speziellen Beziehungen der Bose-Einsteinschen Statistik. Diese liefert:

$$p_r^{(\varepsilon)} = \left(1 - e^{\frac{f-\varepsilon}{kT}}\right) e^{\frac{f-\varepsilon}{kT} r}. \tag{14}$$

[Gleichung (9) der oben zitierten Einsteinschen Arbeit. f ist dabei $-AkT$, A der Einsteinsche „Entartungsparameter"; über die physikalische Bedeutung von f siehe unten.]

Aus (14) folgt:

$$\frac{p_r^{(\varepsilon)}}{p_{r-1}^{(\varepsilon)}} = e^{\frac{f-\varepsilon}{kT}}. \tag{15}$$

Für die Strahlung ist, wie aus der Boseschen Arbeit zu ersehen ist, f wegzulassen [1]), also

$$\frac{p_r^{(\nu)}}{p_{r-1}^{(\nu)}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{15a}$$

---

[1]) Daß für die Strahlung f verschwindet, rührt nach Einstein daher, daß die Strahlung ein „gesättigtes ideales Gas" bildet. Ein solches besitzt einen vom Volumen unabhängigen Druck, der durch isotherme Kompression nicht erhöht werden kann. Beim Komprimieren wird Strahlung absorbiert, bzw. fallen Moleküle ohne Energie aus. Vgl. Einstein l. c.

Diese Verhältnisse hängen gar nicht mehr von r ab, gelten also für alle Zahlenkombinationen r_i, s_i.

Die physikalische Bedeutung von f ist leicht einzusehen; bildet man nach Einstein die freie Energie, so erhält man

$$F = fN + kT \sum_s \ln\left(1 - e^{\frac{f-\varepsilon_s}{kT}}\right). \tag{16}$$

[Gleichung (14) bei Einstein, in der irrtümlich ε und ln vertauscht ist.] ε_s ist die Energie der $s$ten Quantenzelle. Wir bilden das Gibbssche Potential $\frac{\partial F}{\partial N}$.

$$\frac{\partial F}{\partial N} = f + N\frac{\partial f}{\partial N} - kT \sum \frac{1}{e^{-\frac{f-\varepsilon_s}{kT}} - 1} \frac{1}{kT}\frac{\partial f}{\partial N}$$

und wegen (11) der Einsteinschen Arbeit,

$$\frac{\partial F}{\partial N} = f. \tag{17}$$

f ist also das Gibbsche Potential.

Vergleicht man (15) und (13), so sieht man, daß (13) völlig identisch ist mit (9a). Tatsächlich wird in der Bose-Einsteinschen Statistik die aktive Phasendichte $= e^{\frac{f-\varepsilon}{kT}}$. Man sieht auch jetzt, was der Grund ist, daß die Strahlung nicht dem Gesetz der idealen Gase gehorcht: Der Umstand, der das verhindert, ist eben die statistische Abhängigkeit der Lichtquanten.

Aus der Gleichgewichtsbedingung findet man somit den Wert von $\frac{p_r^{(s)}}{p_{r-1}^{(s)}}$, die aktive Phasendichte. Die wahre Phasendichte läßt sich dann leicht ausrechnen. Aus (15) folgt, daß $\frac{p_r^{(s)}}{p_{r-1}^{s}}$ von r unabhängig ist. Wir nennen es zur Abkürzung ϱ_s. Dann ist

$$p_1^{(s)} = p_0^{(s)}\varrho_s$$

und indem man fortfährt

$$p_r^{(s)} = p_0^{(s)}\varrho_s^r. \tag{18}$$

Bedenkt man, daß $\Sigma p_r^{(s)} = 1$ sein muß, so folgt

$$p_0^{(s)} = \frac{1}{\sum_r \varrho_s^r}. \tag{19}$$

Damit gewinnt man auch sofort das Verteilungsgesetz, indem man

$$n_\varepsilon = \sum_r r\, p_r^{(\varepsilon)} = \frac{\Sigma r \varrho^r}{\Sigma \varrho^r} = \frac{\varrho}{1-\varrho} = \frac{1}{e^{-\frac{f-\varepsilon}{kT}} - 1} \tag{20}$$

bildet [unter Benutzung von (8)]; das ist die über alle Zellen gleicher Energie gemittelte Dichte im Phasenraum an der Stelle ε. Somit erhält man auch die wahre Phasendichte aus der freien.

Was die Gleichgewichtsbedingung betrifft, so sind aus ihr schon von Bose einige Folgerungen gezogen worden. Es möge hier noch eine Bemerkung Platz finden über den anschaulich-physikalischen Sinn der Definitionen für den mikroskopischen und makroskopischen Zustand. Kennt man den mikroskopischen Zustand der Bose-Einsteinschen Theorie, so weiß man, wieviel Teilchen an jeder Stelle des Raumes mit gegebener Energie und Flugrichtung sich befinden. (Flugrichtung innerhalb eines kleinen durch die Größe der Quantenzelle bestimmten Öffnungswinkels.) Kennt man aber nur den makroskopischen Zustand, so weiß man nur, wieviele „Bündel" von Elementarteilchen gegebener Energie zu r Teilchen sich im Volumen befinden, ohne Kenntnis ihrer Flugrichtung. Das entsprechende gilt natürlich auch mutatis mutandis für die Reaktionen.

§ 5. Anwendung der vorstehenden Theorie auf die Intensität der Spektrallinien. Durch die Ausdrücke (10) und (12) ist für die klassische und die Bosesche Statistik die Größe der Wahrscheinlichkeit eines Prozesses, also seine Intensität gegeben. Diese Ausdrücke enthalten jedoch noch einen unbestimmten Faktor F (die Übergangswahrscheinlichkeit). Dieser Faktor F kann außer von der Natur des Prozesses noch von der Energie sämtlicher Phasenzellen, die sich an dem Prozeß beteiligen, abhängen. Wir wollen annehmen; daß F sogar stetig von diesen Energien abhängt. Über die Art dieser Abhängigkeit läßt sich nur aussagen, daß F symmetrisch sein muß in den Zellenenergien des Anfangs- und des Endzustandes (vgl. die Einleitung). Wenn wir nun im folgenden die Theorie dazu benutzen wollen, um Aussagen über die Intensitäten von Prozessen im Nichtgleichgewicht zu machen, so ist klar, daß wir von vornherein nur Prozesse vergleichen können, die in sämtlichen Zellen des Anfangs- und des Endzustandes gleiche (oder annähernd gleiche) Energie haben.

1. Die Intensität der Spektrallinien verschiedener Serien. Betrachten wir zwei verschiedene Serien desselben Elementes, z. B. die beiden Serien $2p - md$ und $2p - ms$ der Alkalien. Beide Serien haben

das gleiche Endniveau (in Emission). Suchen wir uns nun zwei Linien heraus, die annähernd die gleiche Frequenz haben, so ist auch die Energie des Anfangsniveaus beider Linien annähernd gleich, und unsere obige Forderung ist erfüllt; ebenso die selbstverständliche Forderung, daß die Anregungsbedingungen der beiden zu vergleichenden Linien die gleichen sind. Die Intensitätsverhältnisse zweier solcher Linien sind dann sofort durch die Ausdrücke (10) bzw. (12) gegeben. Dabei ist aber noch zu beachten, daß die beobachtete Emission einer Spektrallinie nicht identisch ist mit der Definition eines makroskopischen Prozesses im Sinne der Ausdrücke (10) und (12). Im klassischen Falle war ein solcher definiert als der Übergang zwischen ganz bestimmten Zellen. Die beobachtete Intensität ist aber die Summe aller Übergänge zwischen allen Zellen derselben Energie. Demnach wird in der klassischen Theorie die Intensität einer Spektrallinie (Emission des oberen Niveaus i nach dem unteren Niveau k)

$$J = F \sum_j r_{ij},$$

wenn r_{ij} die Anzahl der Atome bedeutet, die sich in der j-ten Quantenzelle des Niveaus i befinden, und die Summation über alle Zellen zu erstrecken ist, die die dem Niveau i zugehörende Energie haben. In der Boseschen Statistik wird entsprechend nach (12)

$$J = F \sum_{r_1, r_2, r_3} p^{\nu}_{r_1} \, p^{\varepsilon_i}_{r_2} \, p^{\varepsilon_k}_{r_3}$$

ν bezieht sich auf die Strahlung, i auf das obere, k auf das untere Niveau. Die Summation über r_1 liefert die Gesamtzahl z_ν der der Strahlung zur Verfügung stehenden Quantenzellen, in die das emittierte Lichtquant eingeliefert werden kann. Diese Zahl z_ν hängt nur von ν ab und kann beim Vergleich der Intensitäten von Linien gleicher Frequenz in die Konstante F einbezogen werden. Die Summation über r_2 ist über alle Zahlen r_2 zu erstrecken, aber erst von 1 ab; denn die Zellen, die gar kein Atom enthalten ($p_0^{\varepsilon_i}$), können natürlich auch kein Atom für den Prozeß abgeben. Die Summation von 0 bis ∞ würde einfach g_i ergeben, die Gesamtzahl der Zellen des Niveaus i. Es wird also nach (14)[1])

$$\sum_{r_2} p^{\varepsilon_i}_{r_2} = g_i (1 - p^{\varepsilon_i}_0) = g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}.$$

[1]) Wir nehmen hier der Einfachheit halber an, daß die Bohrschen Atome für sich im thermischen Gleichgewicht sind. Sonst ist $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ durch einen anderen Anregungsfaktor zu ersetzen.

Die Summation über r_3 ist natürlich von 0 an zu erstrecken, da auch in eine leere Zelle Atome eingeliefert werden können. Es wird also

$$J = F g_k g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = F' g_k g_i \quad [1]) \qquad (21)$$

in der Boseschen Statistik. In der klassischen Statistik:

$$J = F e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \cdot g_i = F' g_i. \qquad (22)$$

Zur Prüfung der Theorie liegt nur eine Messungsreihe von Bleeker und Bongers vor [2]), nämlich die Intensitäten der Serien

$$2p - md \quad \text{und} \quad 2p - ms$$

für die Alkalien. Die Forderung, daß nur Linien gleicher Frequenz verglichen werden sollen, ist dabei nicht sehr einschränkend, da man ohne weiteres zwischen den Linien interpolieren kann. Trägt man die Intensitäten als Funktion der Wellenlänge auf, so hat man dann nur die Ordinaten bei gleicher Abszisse zu vergleichen. Bildet man die Intensitätsverhältnisse zweier in dieser Weise zugeordneter „Linien" der beiden Serien, so soll sein [sowohl nach (21) wie nach (22)]

$$\frac{J_d}{J_s} = \frac{g_d}{g_s}. \qquad (23)$$

Diese Gleichung gilt also sowohl für die klassische wie für die Bosesche Statistik.

Gleichung (23) findet sich in den Messungen recht gut bestätigt. Bei den Alkalien ist nach Sommerfeld [3]) $g_d = 10$, $g_s = 2$, also

$$J_d : J_s = 5 : 1.$$

In der Figur 1 sind die Intensitäten von $2p - md$ und die fünffachen Intensitäten von $2p - ms$ als Funktion von λ (λ in 100 Å.-E.) aufgetragen. Wie man sieht, decken sich die Kurven recht gut. Die benutzten Zahlenwerte sind Mittelwerte aus Messungen, welche unter verschiedenen Anregungsbedingungen gemacht sind, und welche Abweichungen bis zu 15 (gegen Ende der Serie noch mehr) Proz. enthalten.

---

[1]) Anschaulich besagt Gleichung (21), daß der Prozeß desto häufiger stattfindet, je mehr Platz (im Phasenraum) das Atom im Endzustand bekommt.

[2]) Vgl. Bericht von Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

[3]) Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 591, 1924. Das statistische Gewicht eines Terms ist gleich $2j + 1$, wenn j die innere Quantenzahl bedeutet. Bei den Alkalien ist nun für den d-Term $j = {}^5/_2$ und ${}^3/_2$ für den s-Term $j = {}^1/_2$ (nach der Sommerfeldschen Numerierung). Daraus folgt $g_d = 6 + 4 = 10$, $g_s = 2$.

Die Interpolation ist an manchen Stellen ziemlich unsicher, da einzelne Linien nicht gemessen sind.

Die Messungen entscheiden nicht zwischen klassischer und Bosescher Statistik. Das kommt daher, daß die beiden betrachteten Serien gleiches Endniveau und verschiedenes Anfangsniveau besitzen. Verschiedene Resultate liefern beide Theorien nur dann, wenn die Endniveaus verschieden sind. Das wäre z. B. der Fall, wenn wir dieselben Serien in Absorption untersuchen würden. Hier liefert die klassische Theorie das Verhältnis 1 : 1, weil das Endniveau in (22) gar nicht vorkommt, die Bosesche Theorie dagegen auch 1 : 5. Nun entspricht es aller spektroskopischer Erfahrung, daß die Intensitätsverhältnisse in Absorption nicht wesentlich verschieden sind von denen in Emission. Dieser Tatsache wird nur die Bosesche Statistik gerecht; denn Gleichung (21) ist, abgesehen von dem Faktor $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$, der nur die Anregungsverhältnisse wiedergibt, symmetrisch im Anfangs- und Endzustand. Gerade diese Symmetrie tritt in der Spektroskopie scharf zutage und ist von Sommerfeld schon immer stark betont worden[1]), besonders an Hand der Summenregeln, vgl. das Folgende). Die klassische Theorie — im Sinne des Schemas von § 4 — scheint aber außerstande zu sein, diese Tatsachen wiederzugeben.

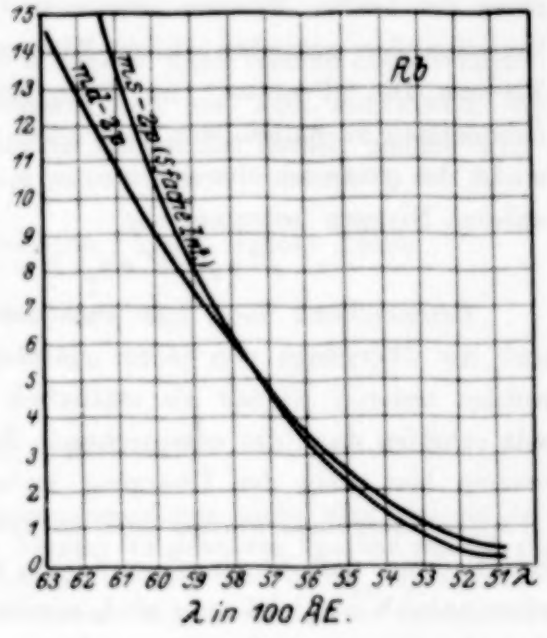


Fig. 1.
Vergleich der Intensitäten zweier Serien.

2. Die Summenregeln. In einem anderen Falle erweist sich ebenfalls die Symmetrie der Gleichung (21) im Anfangs- und Endzustand als fruchtbar. Nämlich bei den Intensitäten der Multiplettlinien. Es tritt aber dabei eine große Komplikation ein. Würden wir die Gleichungen (21) oder (22) auf die Intensitäten jeder einzelnen Multiplettlinie anwenden, so würden wir falsche Resultate bekommen. Die Erfahrung (Summenregeln) lehrt uns aber, wie man dieser Schwierigkeit begegnen kann.

[1]) Vgl. z. B. Sommerfelds Vortrag in Innsbruck, Naturforschertag 1924.

Wenn wir nämlich nicht den Übergang zwischen zwei einzelnen Niveaus als den Prozeß betrachten, auf den wir unsere Gleichungen (21) oder (22) anwenden, sondern wenn wir diesen Prozeß anders definieren, so hat es keine Schwierigkeit, mittels der Gleichung (21) Übereinstimmung mit der Erfahrung (Summenregeln) zu erreichen.

Wir betrachten beispielsweise zwei Triplettniveaus mit den inneren Quantenzahlen 1, 2, 3 (am einfachsten zwei Terme wie p und p'; auf die anderen Fälle läßt sich das Folgende ohne weiteres übertragen). Um Prozesse zu erhalten, auf die wir (21) anwenden wollen, schieben wir eines der beiden Niveaus zusammen (z. B. das obere). Dann soll die Emission des gesamten oberen Niveaus nach den drei einzelnen unteren Niveaus drei „Prozesse" im Sinne der Gleichung (21) darstellen. Die Intensitäten verhalten sich dann nach (21), wenn g das statistische Gewicht des gesamten oberen Niveaus, g_1, g_2, g_3 die Gewichte der einzelnen unteren Niveaus bedeuten, wie

$$F' g g_1 : F' g g_2 : F' g g_3 = g_1 : g_2 : g_3.$$

Entsprechend kann man auch das untere Niveau zusammenschieben und die Übergänge von jedem einzelnen der drei oberen nach dem gesamten unteren Niveau als statistisch unabhängige Prozesse auffassen; wir erhalten dann das entsprechende Resultat. Wenn man danach fragt, warum hier nicht der Übergang zwischen zwei einzelnen Niveaus als „Prozeß" aufgefaßt werden darf, so kann man die Frage vielleicht dahin beantworten, daß die einzelnen Linien des Multipletts nicht voneinander statistisch unabhängig sind, sondern irgendwie gekoppelt sind. Die Art der Kopplung muß dann aber so sein, daß die drei Prozesse, auf die wir unsere Theorie angewandt haben, als unabhängig angesehen werden können [1]).

[1]) Es ist noch zu zeigen, daß es zu keinem Widerspruch führt, wenn wir einmal die Emission des ganzen oberen Niveaus nach den drei einzelnen unteren, das andere Mal die Emission des ganzen unteren nach den drei einzelnen oberen Niveaus als unabhängige Prozesse festsetzen. Zu diesem Zwecke brauchen wir nur für die Einzelintensität einer Linie den Ansatz zu machen (λ Nummer des oberen, μ des unteren Niveaus):

$$\underset{\lambda,\mu}{J} = F' g_\lambda g_\mu k_{\lambda\mu}, \qquad \lambda, \mu = 1, 2, 3,$$

wo $k_{\lambda,\mu}$ die Kopplung zwischen den einzelnen Linien berücksichtigen soll. Zwischen den neun Größen $k_{\lambda,\mu}$ bestehen dann gewisse unbekannte Beziehungen. Die Definition für die statistisch unabhängigen Prozesse in Verbindung mit (21) fordert, wenn wir das obere Niveau zusammenschieben (Index λ)

$$J_\mu = \sum_\lambda F' g_\lambda g_\mu k_{\lambda\mu} = F' (g_1 + g_2 + g_3) \cdot g_\mu, \qquad \mu = 1, 2, 3. \quad (24)$$

Man sieht auch gleich, daß Gleichung (22) (klassische Theorie) nicht imstande ist, ähnliche Beziehungen zu liefern, wenn F stetig von der Energie abhängt.

Eine weitere sehr schöne Bestätigung der Gleichung (21) [aber nicht (22)] scheint bei den Feinstrukturintensitäten von He^+ $\lambda = 4686$ (nach Messungen von Paschen) vorzuliegen, wenn man ein neuerdings von Goudsmit und Uhlenbeck[1]) aus spektroskopischen Gründen vorgeschlagenes Termschema an Stelle des aus der alten Wasserstofftheorie folgenden benutzt. Hierüber werden die Herren Sommerfeld und Unsöld später Näheres mitteilen.

Ich möchte diese Arbeit nicht schließen, ohne meinen hochverehrten Lehrern, den Herrn Geheimrat Sommerfeld und Prof. Herzfeld, die mich durch zahlreiche gute Ratschläge unterstützt haben, meinen allerherzlichsten Dank auszusprechen.

München, Institut für theoretische Physik, Januar 1926.

Wie man sieht, genügt allein die Symmetrie der $k_{\lambda\mu}$

$$k_{\lambda\mu} = k_{\mu\lambda},$$

damit auch die Beziehung besteht

$$J_\lambda = \sum_\mu F' g_\lambda g_\mu k_{\lambda\mu} = F'(g_1 + g_2 + g_3) g_\lambda, \qquad \lambda = 1, 2, 3, \qquad (25)$$

wobei das untere Niveau (Index μ) zusammengeschoben wird. Sind also die drei durch Zusammenschieben des oberen Niveaus entstehenden Prozesse unabhängig [Bedingung dafür sind die drei Gleichungen (24)], und sind die $k_{\lambda\mu}$ symmetrisch, so sind auch die drei durch Zusammenschieben des unteren Niveaus entstehenden Prozesse unabhängig.

[1]) Goudsmit und Uhlenbeck, Physica **5**, 266, 1925.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie und für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem.)

Über einige Eigenschaften der Comptonstrahlung.

Von **Hartmut Kallmann** und **Hermann Mark** in Berlin-Dahlem.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1925.)

Es wurden der Schwingungszustand, die Interferenzfähigkeit und die Intensität der Comptonstrahlung untersucht. Es ergab sich, daß der Schwingungszustand der einfallenden Welle den der Comptonstrahlung bedingt. Bei Streuung an Kristallpulvern existieren keine Maxima der Comptonstrahlung, die Streuprozesse an den einzelnen Elektronen sind also inkohärent. Bei Bestrahlung von Li mit ZnK-Strahlung steigt die Intensität der Comptonstrahlung über 90° hinaus wieder an.

Einleitung. Seit der Auffindung des Comptoneffektes hat man sich bisher im wesentlichen damit beschäftigt, die Existenz dieses Effektes sicherzustellen, d. h. den Beweis für die Gültigkeit der den Comptoneffekt beherrschenden Quantenregeln beizubringen. Nachdem dies in letzter Zeit in weitgehendem Maße gelungen ist, tritt die Frage nach den anderen Eigenschaften der Comptonstrahlung in den Vordergrund, und zwar sind es folgende drei Punkte, die vor allem interessieren:

1. Die Frage nach dem Schwingungszustand der Comptonstrahlung.

2. Die Frage nach den Phasenbeziehungen (bzw. nach der Interferenzfähigkeit) der Comptonstrahlung.

3. Die Frage nach der Intensität der Comptonstrahlung in ihrer Abhängigkeit vom Winkel, vom Streukörper und von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung.

Im folgenden wollen wir zu diesen Punkten einige Beiträge liefern.

Es sei zunächst einmal an die Grundlagen der Comptonstrahlung kurz erinnert. Die Tatsache, daß die von monochromatischer Strahlung herrührende Streustrahlung außer der Wellenlänge des Primärstrahls auch noch eine langwellige Komponente enthält, erklärt man bekanntlich folgendermaßen[1]). Tritt ein Lichtquant mit einem ruhenden freien Elektron in Wechselwirkung, so ergibt die Anwendung des Energie- und

[1]) H. A. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923; P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923; G. Wentzel, ebenda **26**, 436, 1925.

Impulssatzes auf diesen Vorgang für die Abhängigkeit der Frequenz der gestreuten Strahlung vom Streuwinkel folgende Formel

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{h\nu_0}{mc^2}(1 - \cos\Theta)}. \tag{1}$$

Hierin bedeuten: ν_0 die einfallende Frequenz, ν die in die Richtung Θ gestreute Frequenz.

Dabei wird die Richtung, in der das Lichtquant bei einem bestimmten Prozeß gestreut wird, willkürlich angenommen, und die Häufigkeit, mit der eine Streuung in einem bestimmten Winkel erfolgt, ist durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz geregelt, das allein durch Quantenvorstellungen zunächst nicht erschlossen werden kann. Wird aber das Lichtquant in einer bestimmten Richtung gestreut, so ist die Frequenz gemäß Gleichung (1) eindeutig festgelegt und das Elektron erleidet einen Impuls von bestimmter Größe und Richtung. Die Gültigkeit der Gleichung (1) ist durch zahlreiche Messungen festgestellt[1]). Ferner ist durch Versuche von Bothe und Geiger[2]) sowie Compton[3]) festgestellt worden, daß zu jedem gestreuten Lichtquant auch ein gestreutes Elektron gehört. Daß das Elektron in der durch die Theorie geforderten Richtung bewegt wird, scheint erst jüngst Compton[3]) bewiesen zu haben. Es ist also die Richtigkeit des Quantenmechanismus bis auf die Größe der Elektronengeschwindigkeit in allen Einzelheiten sichergestellt. Diese letztere ist bekanntlich bei Streuung unter dem Winkel Θ durch die Formel

$$mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} - 1\right) = T = h\nu_0 - h\nu = h\nu_0 \frac{1-\cos\Theta}{\frac{mc^2}{h\nu_0} + (1-\cos\Theta)} \tag{2}$$

gegeben.

Es liegt nahe, eine analoge Betrachtungsweise auch auf die Reaktion eines Lichtquants mit Atomen anzuwenden, und diese ergibt, daß wegen

---

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 207, 483, 1923; P. A. Ross, Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, 246, 304, 1923; A. H. Compton, Phys. Rev. **24**, 168, 1924; Phil. Mag. **46**, 897, 1923; A. H. Compton und Y. H. Woo, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 123, 1925; J. A. Becker, Phys. Rev. **23**, 763, 1924; Bergen Davis, Phys. Rev. **25**, 737, 1925; K. S. Allison und W. Duane, Phys. Rev. **25**, 235, 1925; W. Duane und Mitarbeiter, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 1924, und **11**, 1925; H. Kallmann und H. Mark, Naturw. **13**, 297, 1925.

[2]) W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **26**, 44, 1924, Naturw. **13**, 440 1925, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925.

[3]) A. H. Compton und A. W. Simon, Phys. Rev. **26**, 289, 1925.

der über 1000 mal größeren Atommasse das Atom viel weniger (kinetische) Energie aufnimmt als ein freies Elektron; infolgedessen hat auch die Streustrahlung nahezu dieselbe Frequenz wie die primäre Strahlung. Auf dieser Wechselwirkung zwischen Lichtquanten und Atomen beruht nach den Vorstellungen der Quantentheorie das Auftreten der unverschobenen Linie in der Streustrahlung, welche stets neben der Comptonlinie gefunden wird.

Durch diese Betrachtungen wird aber nur über Energie und Impuls (Frequenz und Richtung) der Strahlung etwas ausgesagt, nicht aber über die übrigen Eigenschaften der Streustrahlung (Polarisation, Phase, Kohärenz und Intensität). Diese Eigenschaften hat man nun durch Anwendung des Korrespondenzprinzips zu bestimmen versucht. Man geht von dem klassischen Vorgang aus, der der Comptonschen Streuung entspricht, d. h. in den der Comptonprozeß im Bereich langer Wellen übergeht. Dieser Vorgang ist nun offenbar die klassische Zerstreuung von Strahlung an freien bewegten Elektronen, bei denen die Elektronen gerade eine solche Geschwindigkeit besitzen, daß die klassisch zerstreute Strahlung infolge des Dopplereffekts eine solche Winkelabhängigkeit der Frequenz zeigt, wie sie für den Comptoneffekt quantenmäßig folgt. Es wird also die Gesamtheit der einzelnen Quantenstreuprozesse ersetzt gedacht durch die klassische Streuung an bewegten Elektronen. Da diese Prozesse bei langen Wellen ineinander übergehen, wird nun angenommen, daß auch bei kurzen Wellen die Polarisation, Phase und Intensität der Quantenstreustrahlung aus dem klassischen Prozeß berechnet werden kann.

I. Polarisation der Comptonstrahlung.

Für die Polarisation folgt hieraus zunächst, daß, wenn die einfallende Welle polarisiert ist, es auch die sekundäre Welle sein muß. Da unsere Versuche, wie wir sehen werden, ergaben, daß die Schwingungsrichtung der einfallenden Welle sich in der Tat in der sekundären Comptonstrahlung wiederfindet, so haben wir hier einen allein auf lichtquantentheoretischer Grundlage verständlichen Prozeß vor uns, bei dem die Richtung des elektrischen Vektors des Primärstrahls die des sekundären Strahls bestimmt. Vergleichen wir diese Wechselwirkung von Strahlungsquanten mit freien Elektronen mit der Wechselwirkung von Strahlungsquanten mit Atomen, so ergibt sich folgendes:

Wir kennen zwei Arten von Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomen, den Prozeß der Streuung und den Prozeß der Quantenabsorption. Fällt ein Lichtquant auf ein Atom, so treten beide Prozesse

gleichzeitig auf, z. B. Zerstreuung der Primärfrequenz und Auslösung von Photoelektronen. Die Prozesse der Streuung unterscheiden sich noch dadurch, ob es sich um Streuung an einzelnen Atomen (diffuse Streuung) oder um Interferenzen an einem Kristall handelt. Alle diese Prozesse kann man rein vom Standpunkt der Lichtquanten auffassen. Die lichtquantentheoretische Grundlage für die erstere wurde schon oben erwähnt. Die Zerstreuung an Kristallen kann man nach Duane [1]) auch als Quantenprozeß auffassen, indem man die bekannten Quantenregeln in erweiterter Form auf den Kristall anwendet und so zu dem Ergebnis kommt, daß der Kristall nur in bestimmter Richtung ganz bestimmte quantenhafte Impulsänderungen erleiden kann. Bei allen diesen Prozessen ist erwiesen, daß die Polarisationsrichtung der primären Strahlung sich auch in dem Sekundärstrahl wiederfindet [2]). Aber auch im Gebiet der selektiven Streuung, wo die Frequenz der einfallenden Strahlung mit der Quantenfrequenz des Atoms übereinstimmt, ist die (selektiv) gestreute Strahlung genau so polarisiert wie die einfallende Welle, wie die Versuche von Wood und Ellet sowie von Hanle [3]) an der 2537-Linie des Quecksilbers und an der D-Linie des Natriums zeigen. Hier sind die Verhältnisse allerdings noch nicht ganz geklärt, da beim Quecksilber zwar vollständige Polarisation gefunden wurde, beim Na aber schon eine teilweise Depolarisation festzustellen war, und da bisher nur Versuche im optischen Gebiet vorliegen. Auch bei dem Prozeß der Auslösung von Photoelektronen findet man, daß sich die Polarisation der erregenden Strahlung in der Richtung der fortgeschleuderten Elektronen bemerkbar macht [4]), indem nämlich die Richtung des elektrischen Vektors der Strahlung eine Vorzugsrichtung für die fortbewegten Elektronen bildet.

Bei allen diesen Prozessen, die zum Teil allein quantentheoretisch in bezug auf Energie- und Impulsaustausch zu verstehen sind, macht sich stets die Polarisation der Strahlung geltend, wofür man vom Standpunkt der Quantentheorie nur die korrespondenzmäßige Erklärung besitzt. Ganz entsprechend finden wir nun bei dem rein quantenhaften Vorgang der Comptonzerstreuung, daß die ‚Streustrahlung ebenfalls polarisiert ist.

---

[1]) W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 175, 1925.

[2]) Ch. G. Barkla, z. B. Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **5**, 246, 1908; H. Mark und L. Szilard, ZS. f. Phys. **35**, 743, 1926. Vgl. auch die Versuche von Barkla an diffuser Röntgenstrahlung und die Versuche von Mark und Szilard an den Kristallinterferenzen.

[3]) R. W. Wood und A. Ellet, Proc. Roy. Soc. **103**, 396, 1923; Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.

[4]) F. W. Bubb, Phys. Rev. **23**, 137, 1925.

Unser Ergebnis gibt also eine weitere Bestätigung dafür, daß auch bei einem Quantenprozeß die Schwingungsrichtung des Lichtes sich in dem sekundär ausgelösten Vorgang bemerkbar macht.

Wir wollen nun auf die Verhältnisse bei der Comptonzerstreuung im allgemeinem etwas näher eingehen, indem wir uns die einzelnen Streuprozesse durch die Streuung an einem bewegten Elektronensystem ersetzt denken. Die Primärstrahlung sei natürlich und wir zerlegen sie in eine Komponente, deren elektrischer Vektor in einer Richtung schwingt, die senkrecht auf der Ebene Primärstrahl — Sekundärstrahl steht; die andere Komponente schwingt dann in dieser Ebene. Die entsprechenden Intensitäten seien J_s und J_p (Fig. 1). Für natürliche Strahlung sind J_s und J_p einander gleich und es besteht keine Phasenbeziehung zwischen den beiden Schwingungen. Diese Schwingungen bewirken nun entsprechende Bewegungen des bewegten Elektrons, welche wiederum ihrerseits zu einer Sekundärstrahlung Anlaß geben, deren Intensität J_s' (Schwingung senkrecht zur Ebene Primär—Sekundärstrahl) durch folgende Gleichung (3) gegeben ist[1]). Wenn wir gleich annehmen, daß das Elektron sich mit der bestimmten Geschwindigkeit $c\beta =$ bewegt, ist dies auch die korrespondenzmäßig berechnete Intensität der Comptonstrahlung, wenn man $\beta = \dfrac{1}{1 + \dfrac{mc + \lambda_0}{h}}$ setzt.

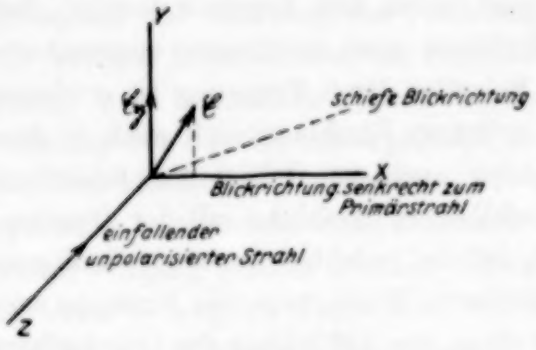


Fig. 1.
In dieser Figur entspricht J_s der Feldstärke $\mathfrak{E}_y$; J_p der Komponente $\mathfrak{E}_x$.

$$J_s' = \frac{C}{2}\frac{(1-\beta^2)(1-\beta)}{(1-\beta\cos\Theta)^3}, \tag{3}$$

wobei Θ der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl ist, und die Sekundärstrahl-Intensität J_p' ergibt sich zu

$$J_p' = \frac{C}{2}\frac{(1-\beta^2)(1-\beta)}{(1-\beta\cos\Theta)^5}(\cos\Theta - \beta)^2. \tag{4}$$

[1]) Vgl. zum Beispiel G. Wentzel, Phys. ZS. **26**, 436, 1925.

Für die von einem natürlich schwingenden Elektron ausgehende gesamte Comptonstreustrahlung erhält man

$$J' = \frac{C}{2}\frac{(1-\beta^2)(1-\beta)}{(1-\beta\cos\Theta)^3}\left(1+\left[\frac{\cos\Theta-\beta}{1-\beta\cos\Theta}\right]^2\right)^{1)}. \qquad (4')$$

Die Winkelabhängigkeit der Intensitäten für die p- und s-Komponenten sind in Fig. 2 für $\lambda = \infty$ und für $\lambda = 0{,}708$ Å Mo K_α-Linie gezeichnet. Dabei bedeutet also $c\beta = v$ die Geschwindigkeit, die man dem klassisch schwingenden Elektron geben muß, damit die Wellenlängenabhängigkeit

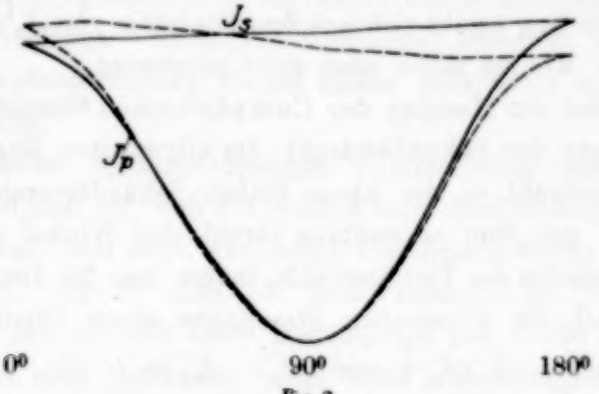


Fig. 2.
Die ausgezogene Kurve gilt für sehr lange Wellen ($\lambda = \infty$); die gestrichelte für $\lambda = 0{,}708$ Å. Man sieht, daß sich die Intensitäten nur unwesentlich voneinander unterscheiden.

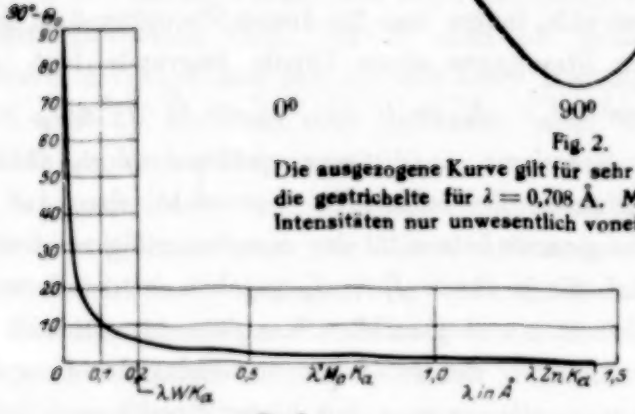


Fig. 3.

von Θ richtig wiedergegeben wird. Bei dem Winkel, für den J_p' Null wird, ist der Sekundärstrahl linear polarisiert. Bei dem ruhenden Elektron ist der Winkel bekanntlich 90⁰. Bei bewegten Elektronen ist infolge des

---

[1]) Die obigen Formeln geben die von einem mit der Geschwindigkeit β_c bewegten Elektron ausgehenden Strahlungsintensitäten an. Compton setzt nun aber nicht diese selbst der Compton-Strahlungsintensität gleich, sondern bestimmt C noch durch die Forderung, daß für $\Theta = 0^0$ die Formeln für die Comptonintensität in die klassischen Formeln der Streuung an einem ruhenden Elektron übergehen müssen. Dann wird C noch von β abhängen, und zwar ist $C = C'\frac{1-\beta}{1+\beta}$, wobei C' nun von β unabhängig ist. In der Figur würden dann die Intensitäten für $\lambda = 0{,}708$ Å alle um etwa 10 Proz. zu vermindern sein, und entsprechend dem Obigen würden die ausgezogenen und gestrichelten Kurven bei $\Theta = 0^0$ zusammenfallen. Auf Grund einer den Quantenvorstellungen näher kommenden Betrachtung des Streuprozesses kommt W. Bothe zu einer etwas abweichenden Normierung der Intensitätskurve; ZS. f. Phys. **34**, 819, 1925.

Dopplereffektes die Richtung Θ_0, in der linear polarisiertes Licht zerstreut wird, nach kleineren Winkeln verschoben [1])

$$\cos \Theta_0 = \beta. \tag{5}$$

Die Abhängigkeit dieser Verschiebung von der Frequenz der einfallenden Strahlung ist durch Fig. 3 wiedergegeben. Man sieht, daß bei Zn K_α-Strahlung Θ_0 nur sehr wenig von 90^0 abweicht. Im allgemeinen ist der Winkel der linearen Polarisation aber nicht identisch mit dem Winkel, unter dem die Gesamtstrahlung minimale Intensität besitzt, denn die Polarisation ergibt sich aus dem Minimum von J_p' und nicht von J_s'. Diese beiden Minima fallen aber nicht zusammen.

Bei der Messung der Comptonschen Streustrahlung spektroskopiert man nun den Sekundärstrahl. Im allgemeinen liegt der dabei entstehende Tertiärstrahl in der Ebene Primär-Sekundärstrahl. Bildet der Tertiärstrahl mit dem sekundären Strahl den Winkel ψ, so ergeben sich die Intensitäten des Tertiärstrahls, indem man für diesen Streuprozeß an einem Kristall die klassischen Streuungen eines Dipols zugrunde legt, also

$$J'' = C' (J_s' + \cos^2 \psi J_p'); \quad J_s'' = C' J_p'; \quad J_p'' = C' \cos^2 \psi J_p', \tag{6}$$

wobei C' noch von der Netzebene, an der man spektroskopiert, abhängt (Strukturfaktor, Lorentzfaktor, Debyefaktor). Man sieht also, daß auf diese Weise gar nicht die gesamte Intensität der comptonmäßig zerstreuten Strahlung gemessen wird, die ja durch $J_s' + J_p'$ gegeben ist, sondern nur eine Mischung von senkrechter und paralleler Komponente. Dies ist von Wichtigkeit bei der Bestimmung der Intensitätsverteilung der Comptonstrahlung. Zwar wird man, solange man mit harter Strahlung arbeitet, nahezu die Winkelabhängigkeit der Gesamtintensität der Comptonstrahlung messen, weil man nämlich bei kleinen ψ mißt, und also $\cos^2 \psi$ nahe 1 ist, Formel (6) also in (4') übergeht. Bei weicher Strahlung und größerem ψ muß man aber Formel (6) zugrunde legen. Um die Comptonintensitätsformel genau zu prüfen, müßte man eigentlich J_p' und J_s' getrennt messen. Mißt man immer bei einem Winkel ψ gleich 90^0, so wird stets $J_p' = 0$, man mißt dann nur J_s. Um auch J_p zu messen, braucht man nur den Tertiärstrahl bei konstant gehaltenem $\psi = 90^0$ nicht mehr in die Ebene Primär—Sekundärstrahl fallen zu lassen, sondern den spektroskopierenden Kristall so um den Sekundärstrahl zu drehen, daß der Tertiärstrahl senkrecht auf der Ebene Sekundär—Primärstrahl steht, wobei dann nur J_p' zur Messung kommt.

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **16**, 319 und 237, 1923; G. E. M. Jauncey und H. E. Stauss, Phys. Rev. **23**, 762, 1924.

Wir haben nun versucht, durch eine geeignete Methode festzustellen, ob in der Tat bei einer Streuung unter $\Theta = 90^0$ J_p' wirklich gegen Null geht, also der Sekundärstrahl linear polarisiert ist. Zu diesem Zwecke haben wir nun den Sekundärstrahl unter 90^0 spektroskopiert und den Kristall dann bei $\psi = 90^0$ um den Sekundärstrahl gedreht, wobei diese Drehung durch den Winkel χ gemessen wird. Da das Verhalten der unverschobenen Linie bekannt ist und man weiß, daß ihre Intensität infolge der linearen Polarisation der gewöhnlichen Streustrahlung mit $\cos^2\chi$ abnimmt, so war einfach zu prüfen, wie das Verhältnis J unverschoben zu J verschoben von χ abhängt. Bleibt das Verhältnis konstant, so beweist das, daß die Comptonstrahlung ebenso linear polarisiert ist wie die normale Streustrahlung.

Bei der experimentellen spektroskopischen Untersuchung trat eine gewisse Schwierigkeit dadurch auf, daß der Winkel beim Spektroskopieren entweder 90^0 betragen muß, oder doch wenigstens von diesem Werte nicht zu weit abweichen darf. Nimmt man als monochromatische Primärstrahlung die K_{α_1}-Linie des Mo mit einer Wellenlänge von 0,708 Å, so erhält man an Kochsalz eine Reflexion unter dem Ablenkungswinkel von 90^0 erst in der Ordnung (10 0 0), also mit einer Intensität, welche sich zu der beim normalen Spektroskopieren an (2 0 0) erhältlichen wie 1 : 25 verhält, wenn man nur den monochromatischen Lorentzfaktor in Betracht zieht und unberücksichtigt läßt, daß durch die Wärmebewegung und den Atomformfaktor die Intensität der hochindizierten Reflexionen noch weiter herabgesetzt wird. Unter diesen Umständen erscheint es aussichtslos, diese Strahlung oder eine andere Strahlung ähnlicher Härte zu verwenden; man ist vielmehr bei der Prüfung der Polarisation der Comptonstrahlung auf die Verwendung weicherer Strahlung angewiesen. Als besonders geeignet erweist sich hierfür das Zn K_α-Dublett, welches Wellenlängen von 1,433 und 1,437 Å besitzt und an der (4 4 0)-Ebene des NaCl unter einem Glanzwinkel von 45′ 50′ reflektiert wird, so daß der Ablenkungswinkel 91° 40′ beträgt; die Intensität verhält sich zu der an (2 0 0) reflektierten wie 1 : 8, was einen starken, aber doch noch erträglichen Intensitätsverlust darstellt. Hingegen war ungewiß, ob bei derartig weichen Strahlungen überhaupt noch eine verschobene Linie von merklicher Intensität auftritt[1]) und wir haben daher einen diesbezüglichen Vor-

[1]) Diesbezügliche Angaben in der Literatur sind nicht einheitlich. P. A. Ross gibt an, unter 90^0 an Al von Cu-Strahlung keine verschobene Linie gefunden zu haben, während A. Muller an Paraffin unter 90^0 mit Cu-Strahlung eine schwache, aber doch deutlich verschobene Linie fand.

versuch gemacht[1]). Als Streumaterial erschien uns Li am geeignetsten zu sein, da hier die Voraussetzung freier Elektronen am ehesten erfüllt sein dürfte, also hier die Comptonstrahlung relativ zur unverschobenen Strahlung am stärksten sein dürfte. Der Versuch ergab, daß neben der unverschobenen Linie auch noch im richtigen Abstand eine verschobene, allerdings etwas verbreiterte Linie vorhanden war; ihre Intensität betrug etwa ein Drittel der unverschobenen Linienstärke.

Bei diesen und den folgenden Versuchen diente als Strahlenquelle ein Metallröntgenrohr, welches eine besonders starke Annäherung des Streustrahles an den Brennfleck erlaubte; der Abstand Antikathode–Streustrahler konnte bis auf 1,5 cm verkleinert werden. Als Fenster wurde eine 0,015 mm dicke Al-Folie verwendet, die Erzeugung der Strahlen erfolgte durch gleichgerichtete sinusförmige Wechselspannung von etwa 60000 Volt effektiv, die mittlere Stromstärke war 15 mA.

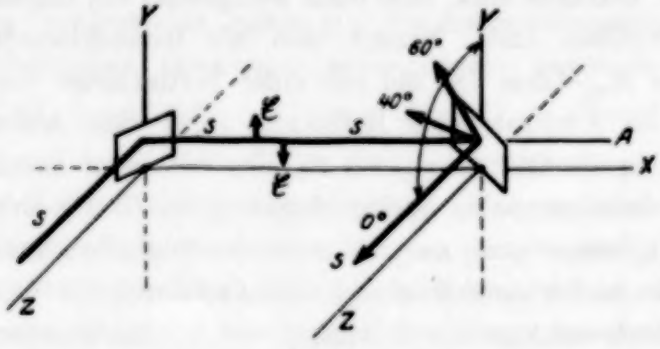


Fig. 4.

Die Polarisationsversuche wurden in dem in Fig. 4 schematisch wiedergegebenen Apparat gemacht; aus dem Primärstrahl wurde ein Bündel von etwa 2 bis 3° Öffnungswinkel herausgeblendet und auf den Streustrahler (eine mit ganz dünner Paraffinschicht überzogene Lithiumplatte) fallen gelassen; von hier wurde durch zwei niedrige Spalte in kurzem Abstand ein Bündel abgenommen, welches einen räumlichen Winkelbereich von 2° besaß und dessen Achse mit der Achse des einfallenden Strahles einen Winkel Θ von 95° einschloß[2]); das Bündel fiel auf den Spektrometerkristall. Dieser bestand aus einem ausgesucht guten Steinsalzwürfel von 1 cm Kantenlänge, welcher nach (1 1 0) zerschnitten und längs dieser

[1]) Über die Intensität der Comptonstrahlung in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge und dem Streukörper siehe S. 14 ff.

[2]) Der Winkel $\Theta = 95°$ wurde gewählt, um sicher zwischen zwei Interferenzstreifen zu spektroskopieren. Die Reflexion (222) fällt nämlich unter 91°, die Reflexion (231) unter 100°; die geringe Abweichung des Winkels Θ von 90° machte den Polarisationseffekt nicht wesentlich undeutlicher.

Ebene fein poliert war; Probeaufnahmen mit diesem Kristall ergaben, daß er beim Spektroskopieren mit ruhendem Kristall und divergentem Licht keine parasitären Linien, herrührend von Verwachsungen, zeigte. Der Film war zylindrisch um den Sekundärstrahl als Achse ausgebreitet und durch Klammern fixiert. Der ganze Apparat konnte nach dem Justieren mit einem Bleimantel von 3 mm Dicke umgeben werden. Da aus dem Metallrohr nur bei dem ganz kleinen Fenster Röntgenstrahlen von merklicher Intensität austreten konnten, war dieser Schutz gegen gestreute Strahlung hinreichend.

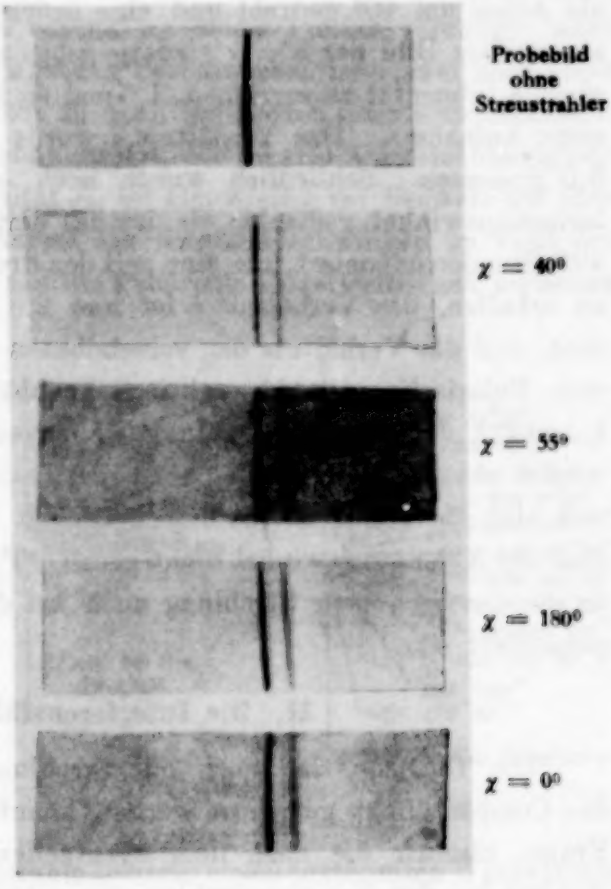


Fig. 5.

Das Analysieren unter einem Ablenkungswinkel von über 90° brachte es mit sich, daß das Auflösungsvermögen der Anordnung ziemlich hoch war. Die beiden Linien des K_α-Dubletts der Zink-K-Serie sind dabei in den Bildern getrennt zu sehen. Der Abstand beträgt auf einer Photometrierungsplatte, die mit 20facher Vergrößerung aufgenommen wurde, 8,1 mm; er entspricht einer Wellenlängendifferenz von 3,9 X-Einheiten, so daß bei dem verwendeten Apparat 1 mm auf dem Photogramm 0,48 X-Einheiten gleich ist. Der Abstand des etwas verbreiterten Maximums der verschobenen Linie von dem der unverschobenen beträgt auf dem Photogramm 53,9 mm, was eine Wellenlängendifferenz von 25,84 X-Einheiten ergibt, während sich für einen Ablenkungswinkel von 95° eine Comptonverschiebung von 26,1 X-Einheiten berechnet. Die Fig. 5 zeigt fünf Bilder untereinander; das erste ist ein Probebild. Es wurde mit der direkten Strahlung aufgenommen und dient zur Prüfung des Kristalls; obwohl die Glanzwinkel des einfallenden Strahlenbündels wegen des zu spektro-

skopierenden Bereiches alle Werte zwischen 45° 40′ und 48° einnahmen, ist doch nur das Dublett scharf und fast ohne Nebenlinien erkennbar. Das unterste Bild zeigt eine Aufnahme unter dem Polarisationswinkel $\chi = 0°$; durch sie ist das normale Intensitätsverhältnis i zwischen unverschobener und verschobener Linie für den Streuwinkel von 95° festgelegt; es beträgt, wie die Vermessung der Photogramme zeigte, bei 95° 3,0. Nun wurde der Analysator um den Sekundärstrahl als Achse um 40° gedreht und eine andere Aufnahme gemacht. Sie ist als zweites Bild der Fig. 5 wiedergegeben und mußte, um eine annähernd gleiche Intensität zu erreichen, 1,5 mal so lange exponiert werden wie die erste Aufnahme. Das Verhältnis i wurde hier aus dem Photogramm zu 3,0 gemessen. Schließlich wurde noch eine Aufnahme unter 55° Polarisationswinkel gemacht; sie ist das dritte Bild der Fig. 5 und wurde 420 Stunden exponiert, um eine mit den drei anderen vergleichbare Stärke zu erhalten, das Verhältnis i ist hier 2,9. Man sieht aus diesem Versuch, daß das Verhältnis der verschobenen und unverschobenen Intensität vom Polarisationswinkel praktisch unabhängig ist, was zeigt, daß die Intensität der Comptonstrahlung in derselben Weise vom Polarisationswinkel abhängt, wie die der normalen gestreuten Strahlung. Es verhält sich also die Comptonstrahlung bezüglich ihrer Polarisation klassisch. Daß der Ablenkungswinkel nicht genau 90° betrug, war nicht wesentlich, da die unverschobene Strahlung auch bei diesem Winkel genügend stark polarisiert war.

II. Die Interferenzfähigkeit.

Die Tatsache, daß noch mit Strahlung von so großer Wellenlänge der Comptoneffekt gemessen werden konnte, erlaubte noch eine andere Frage, nämlich die nach dem eventuellen Auftreten von Interferenz-Maxima bei der Comptonstrahlung zu entscheiden [1]). Hierzu war es notwendig, die Winkelabhängigkeit der Comptonintensität möglichst genau zu messen. Da nun eine absolute Messung der Comptonintensität schwer durchführbar wäre, ist man auf einen Vergleich mit der Intensität der unverschobenen Linie angewiesen. Messen kann man sicher das Verhältnis i der Intensität der unverschobenen Strahlung zu der Comptonstrahlung. Wenn man hieraus auf den Absolutwert von J_{co} (J Compton) schließen will, muß man den Wert von J_{kl} (J klassisch) kennen; dieser letztere ist aber, wenn der Streustrahler kristallinisch ist, in sehr unregel-

[1]) Auf diese Frage hat schon Einstein gleich nach Bekanntwerden der Comptonschen Entdeckung aufmerksam gemacht.

mäßiger Weise vom Ablenkungswinkel abhängig; in den Richtungen der Interferenzmaxima ist er sehr groß, während er in Richtungen, die von den Maxima abweichen, nach der Laueschen Theorie der Kristallreflexion verschwindend klein sein müßte. In Wirklichkeit wird wohl immer etwas gestreute Intensität auch zwischen den Interferenzmaxima vorhanden sein, was seinen Grund zum Teil in der Wärmebewegung des Kristallgitters hat, zum Teil darauf beruht, daß die Elektronen eines Atoms nicht so beugen, als wären sie alle ruhend an einem Punkte vereinigt; aber diese Intensität unter den vorliegenden Verhältnissen ist immer noch klein gegen die, welche in einem nicht zu hoch indizierten Interferenzmaximum zusammengezogen ist. Diese charakteristische scharfe Winkelabhängigkeit der klassisch gestreuten Intensität J_{kl} ist gleichzeitig ein Hinweis auf ihre Kohärenzeigenschaften; alle Atome des Kristalls schwingen im Takt der einfallenden Welle und senden mit ihr kohärente Kugelwellen aus, zwischen welchen bestimmte Phasenbeziehungen bestehen, die die Interferenzerscheinungen zur Folge haben. Bei harter Strahlung sind bekanntlich die Interferenzkreise eines Pulverdiagramms sehr dicht aneinandergedrängt, speziell dann, wenn der Ablenkungswinkel Θ größere Werte annimmt. Dies hat zur Folge, daß die Zwischenräume sehr eng werden, und daß man beim Abnehmen der Sekundärstrahlung unter einem bestimmten Winkel nicht sicher sein kann, ob man sich in Richtung einer Kristallinterferenz befindet oder nicht. In Fig. 6 sind die beim Bestrahlen von Li mit Mo K_α-Strahlung geltenden Verhältnisse gezeichnet: zwischen 0 und 90° Ablenkungswinkel liegen 18 Debye-Scherrerkreise; ihr mittlerer Abstand in der Gegend zwischen 70 und 90° ist etwa 3°. Da der Öffnungswinkel des Primärbündels meist nicht weniger als 1 bis 2° betragen wird, ist es schwer, beim Abnehmen der Sekundärstrahlung sich über die zu erwartende Intensität J_{kl} klar zu werden. Anders liegen die Dinge, wenn man einen Li-Stab mit dem Zink-K_α-Dublett bestrahlt. Wie man aus der Fig. 7 sieht, liegen in der Umgebung von 90° die Debye-Scherrerkreise etwa 10° auseinander; da jeder eine Breite von 2 bis 3° hat, kann man sicher sagen, ob

Fig. 6.

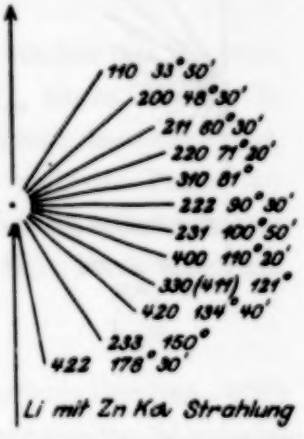


Fig. 7.

das Spektroskopieren der Sekundärstrahlung in einer Interferenzrichtung stattfindet oder nicht.

Zur Bestimmung der Comptonintensitäten wurde zunächst von dem Li-Präparat mit monochromatischer [1]) Zn-Strahlung eine Debye-Scherreraufnahme gemacht und durchphotometriert. Die Photometerkurve ergab die Intensitäten der Interferenzmaxima und zwischen diesen eine vergleichsweise kleine, aber doch noch recht merkliche Streuintensität. In der Umgebung von 90° etwa 1 : 80 der benachbarten Maxima. Die Interferenzintensitäten sind in Fig. 8 nach Richtung und Größe gezeichnet;

Fig. 8.

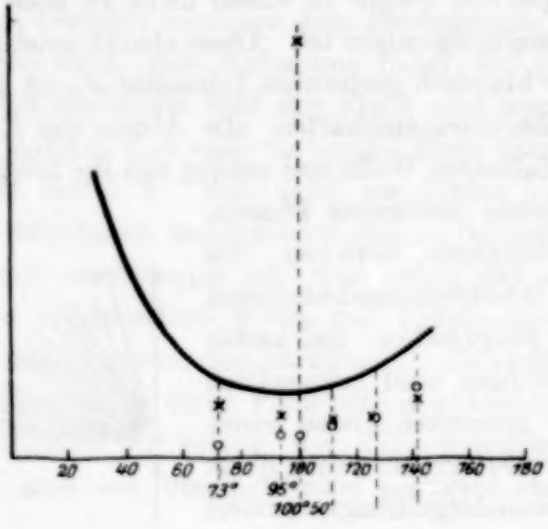


Fig. 9.
Der über der Kurve liegende Punkt ist noch 2,5mal so hoch zu denken, wenn seine Ordinate denselben Maßstab wie die der Kurve haben soll.

für die intensivste Linie (110) wurde 1 gesetzt und alle anderen auf sie bezogen. Diese Maxima stimmen der Lage und Intensität nach überein mit den für ein raumzentriertes kubisches Gitter von der Kantenlänge $a = 3{,}50$ Å zu erwartenden. Ihre Intensität ist auf (110) bezogen so, wie man sie erhält, wenn man den Lorentzfaktor für monochromatisches Licht, den Polarisationsfaktor, den Häufigkeitsfaktor und den Strukturfaktor in Betracht zieht. In Fig. 9 ist die Photometerkurve der zwischen den Maxima liegenden Streuintensität gezeichnet. Die Maxima sind fortgelassen, da es schwer ist, beide im gleichen Maßstab zu zeichnen. Die Ordinaten geben für diese Punkte die Werte $J_{kl} + J_{co}$ an. Wenn man nun durch eine Comptonaufnahme das Verhältnis J_{kl}/J_{co} für mehrere Θ bestimmt, kann man J_{co} selbst berechnen und sehen, ob in der verschobenen

[1]) Durch Kristallreflexion monochromatisiert.

Strahlung Interferenzmaxima auftreten. (Außerdem erhält man aus diesen Messungen die Winkelabhängigkeit der Intensität der Comptonstrahlung. Hierauf gehen wir aber erst in § 3 ein.) Bei der Suche nach Interferenzmaxima in der Comptonstrahlung kann man nun, wie wir sehen werden, die Maxima, wenn sie überhaupt auftreten, nicht genau an derselben Stelle erwarten, an der die Maxima der unverschobenen Strahlung liegen, sondern infolge der abweichenden Wellenlänge unter Winkeln, welche von den in der Fig. 8 gezeichneten ein wenig abweichen. Trägt man zunächst in die Fig. 9 das unter dem Streuwinkel von 95° erhaltene Verhältnis J_{kl}/J_{co} ein, so bekommt man den als Kreis bezeichneten Punkt für die Comptonintensität und den mit einem Kreuz bezeichneten für die unverschobene Linie. Dann wurde die Sekundärstrahlung so spektroskopiert, daß die Mittellinie des etwa 3° geöffneten Bündels bei 100° 50′ lag; dies ist die Richtung der Interferenz (123), deren Intensität sich zu (110) verhält wie 1 : 7.

$i_{100^\circ\,50'}$ ergab sich zu 25.

Hier war also die unverschobene Linie bedeutend stärker als die verschobene. Nimmt man wieder die Summe $J_{kl} + J_{co}$ hinzu, welche in der Fig. 9 für diesen Winkel 100° 50′ mit einem Kreuz bezeichnet ist, so erhält man wiederum den runden Comptonpunkt und den Punkt der normal gestreuten Intensität ganz knapp unter dem Kreuz. Eine weitere Aufnahme bei 106° ergab das in der Fig. 9 ebenfalls zum Ausdruck gebrachte Verhältnis

$$i_{106^\circ} = 1{,}1.$$

Diese Richtung liegt in der Mitte zwischen den Interferenzkreisen (123) und (400); enthält also keine interferenzmäßig aufgehäufte klassische Streustrahlung.

Die Fig. 9 zeigt nun deutlich, daß im Bereich des Interferenzmaximums (123) zwar die klassische Streustrahlung besonders hohe Intensität erreicht, daß aber der entsprechende Comptonpunkt völlig in die Kurve der rechts und links davon gestreuten Comptonintensität hineinfällt. Da nun das möglicherweise vorhandene Comptonmaximum nicht mit dem gewöhnlichen Maximum zusammenzufallen braucht, sondern etwas benachbart liegen könnte, haben wir bei der Messung von $i_{100^\circ\,50'}$ nach H. Seeman spektroskopiert und den Kristall während der Aufnahme um einige Grade gewackelt. Da der Öffnungswinkel des Sekundärstrahls ebenfalls 2 bis 3° betrug, wurde auf diese Weise die ganze in der Umgebung von (123) befindliche Strahlung mit untersucht. Es war also auch in der Umgebung der gewöhnlichen Interferenzmaxima kein Comptonmaximum vorhanden.

Daß in größerem Abstand, also in dem Zwischenraum, keine Comptonmaxima vorhanden sind, geht daraus hervor, daß man bei normalen Debye-Scherreraufnahmen Maxima, die nicht in das Interferenzbild des untersuchten Kristalls paßten, nicht gefunden hat.

Dieses Ergebnis besagt also, daß die bei der gewöhnlichen Streustrahlung bestehende Kohärenz zwischen den von den verschiedenen Kristallatomen ausgehenden Streuwellen und der einfallenden Welle bei der Comptonstrahlung nicht vorhanden ist. Wie stimmt nun dieses Ergebnis zu den bisherigen Anschauungen über die Comptonstrahlung? Hätte man nicht vielleicht ein Auftreten von Interferenzen erwarten müssen, zumal ja unsere Versuche gezeigt haben, daß auch die Schwingungsrichtung der Streuwelle mit der der einfallenden Welle übereinstimmt?

Vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips, nach dem man sich den Quantenmechanismus ersetzt denkt durch die Streuung an einem bewegten Elektron, hätte man dann Interferenzmaxima zu erwarten, wenn man sich den klassischen Ersatzprozeß als eine Streuung an einem mit der einheitlichen Geschwindigkeit $c\beta$ bewegten Elektronengitter vorstellt. Dann treten Maxima auf, deren Lage sich sofort aus der Überlegung ergibt, daß für ein mitbewegtes System die Maxima an den Stellen liegen, die sich aus der gewöhnlichen Interferenztheorie ergeben, wenn man bedenkt, daß für das mitbewegte System die einfallende Frequenz nicht ν_0, sondern wegen des Dopplereffekts eine andere ist. Die Strahlen größter Intensität im ruhenden System ergeben sich dann durch einfache Transformation. Die neuen so erhaltenen Reflexionswinkel ϑ_b sind dann durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\sin\vartheta_b = \frac{\lambda_0}{2d}\cdot\frac{1+\beta}{\left(1+\beta\sqrt{1-\frac{\lambda_0^2}{4d^2}\,\frac{1+\beta}{1-\beta}}\right)}.$$

Unser Resultat besagt nun, daß ein solches klassisches Ersatzmodell für die Comptonstrahlung nicht zutreffend ist. Oder, allgemeiner ausgesprochen, man kann daraus folgern, daß zwischen den Streuprozessen an den verschiedenen Elektronen keine solchen Phasenbeziehungen bestehen, wie sie bei der gewöhnlichen Streuung an einem Kristall infolge des regelmäßigen Abstandes der Schwingungszentren im klassischen Bilde vorhanden sind[1]).

[1]) Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß unser Resultat nur besagt, daß keine Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen von den verschiedenen Elek-

Vom Quantenstandpunkt aus läßt sich obiges Ergebnis folgendermaßen auffassen. Die Interferenzmaxima der gewöhnlichen Streustrahlung lassen sich nach Duane[1]) vielleicht folgendermaßen deuten: Der Kristall ist gewissen Quantenbedingungen unterworfen und kann daher nur in gewissen Beträgen Impuls aus der Strahlung aufnehmen. Der Impulssatz führt dann dazu, daß solche Impulsaufnahme aus der Strahlung nur in gewissen Richtungen erfolgen kann und daher auch nur in gewissen Richtungen Licht gestreut wird. Der tiefere Grund für diese Quantenbeziehungen liegt natürlich in den den Kristall zusammenhaltenden Kräften und so geht in die Quantenbedingungen im wesentlichen die Identitätsperiode des Kristalls ein. Da nun die Grundlage der Comptonstreuung darauf beruht, daß die streuenden Elektronen frei sind, zumindest in ihrem Endzustand frei sind, d. h. keinen Kräften unterworfen sind, so kann man wohl kaum Elektronen, während sie sich am Comptonprozeß beteiligen, Quantenbedingungen unterwerfen, die von dem Zusammenhalt des Kristalls herrühren[2]). Das Fehlen von Interferenzmaxima bei der Comptonstrahlung paßt also zu diesem Bilde der Quanteninterferenzen.

III. Die Intensität der Comptonstrahlung.

Wir kommen nun zu der Frage nach der Intensität der Comptonstrahlung. Ihre Intensität ist durch die Formel (4′) überhaupt nur dann angebbar, wenn es sich um Streuung an freien Elektronen handelt. Da nun bei der Streuung am festen Körper die Elektronen alle gebunden sind, wird die Formel nur bei sehr hohen Frequenzen verwendbar sein, wo die Ablösungsarbeit für die Elektronen klein genug gegen das Energiequant $h\nu_0$ der einfallenden Welle ist. Bei Messungen an γ-Strahlen scheint in der Tat Formel (4′) die Meßergebnisse richtig wiederzugeben. Bei kleineren Frequenzen wird dagegen infolge der Bindungsenergie der Elektronen

tronen ausgehenden Streustrahlen vorhanden sind. Es ist aber wohl möglich und wird auch vielleicht durch die Tatsache, daß der Schwingungszustand der Comptonstrahlung mit dem der einfallenden Strahlung übereinstimmt, zu vermuten nahe gelegt, daß der an einem Elektron gestreute Strahl (klassisch gesprochen) in einer bestimmten Phasenbeziehung zum erregenden Strahl steht. Es ist auch bei dem Quantenprozeß der Streuung der Resonanzlinie das Vorhandensein solcher Phasenbeziehung wohl möglich.

[1]) W. Duane, l. c.

[2]) Würden nämlich die Elektronen vor und nach dem Prozeß unter dem wesentlichen Einfluß der Kristallkräfte stehen (und dies ist für die Aufstellung obiger Quantenbedingungen notwendig), so würde infolge dieser Kräfte nicht nur eine Impulsübertragung auf das einzelne Elektron, sondern auch auf den übrigen Kristall erfolgen und damit sich eine andere Wellenlängenänderung ergeben.

eine Modifikation der Erscheinungen eintreten, die bewirkt, daß eine dem Streukörper spezifische Wellenlängen- und Winkelabhängigkeit der Intensität der Comptonstrahlung eintritt, die sich der Formel (4') überlagert. Wir wollen auf die einzelnen Theorien[1]), die den Einfluß der Bindungsenergie der Elektronen auf die Comptonstrahlung behandeln, hier nicht näher eingehen. Auf alle Fälle wird wohl für die Teilnahme der Elektronen am Comptoneffekt das Verhältnis T/E maßgebend sein. Dabei ist T die Energie, die bei einer Streuung im bestimmten Winkel Θ auf ein ruhendes freies Elektron comptonmäßig übertragen wird, gemäß Formel (2), E ist die Ablösungsarbeit der Elektronen. Ist dieses Verhältnis sehr groß, so wird der Comptoneffekt mit einer Intensität, wie sie durch Gleichung (4') gegeben ist, auftreten können. Nähert sich aber dieses Verhältnis dem Werte Eins, so wird, wie manche Autoren annehmen, eine Verbreiterung der Comptonlinien eintreten (weil nämlich auch Energie und Impuls auf das Atom in merklicher Größe übertragen wird.) Außerdem kann aber auch noch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten comptonmäßiger Prozesse überhaupt von dem Verhältnis T/E abhängen. Da T mit wachsendem Winkel wächst, ist dadurch auch eine Intensitätsverschiebung mit dem Winkel bedingt. Die Prüfung der hier herrschenden Beziehungen ist nun zunächst nach zwei Punkten zu ordnen.

1. Wie hängt bei festem λ und Θ die Intensität vom Streustrahler ab?

Für die Amplitude der klassisch gestreuten Strahlung ist aus der Theorie der Kristallinterferenzen bekannt, daß sie wie Z zunimmt, woraus folgt, daß die Intensität in den Interferenzmaximis wie Z^2 zunimmt, da sich die Amplituden addieren. Neben den Interferenzmaximis ist die gestreute Intensität proportional Z und dasselbe gilt auch für die diffuse Streuung an amorphen Körpern mit recht guter Näherung, solange man berechtigt ist, die einzelnen Beugungszentren als unabhängig voneinander anzusehen. Bei der klassischen Streuung beteiligen sich also alle vorhandenen Elektronen mehr oder weniger gleichartig am Streuprozeß.

An der Comptonstreuung nehmen aber wohl nur diejenigen Elektronen teil, welche als frei angesehen werden können, und die Frage nach der Intensität bei verändertem Z kommt darauf hinaus, die verschiedenen Elemente bezüglich ihrer „freien" Elektronen miteinander zu vergleichen.

Experimentell kann man diese Frage auf zweierlei Art studieren: Man kann, wie es Bergen Davis[2]) getan hat, die Intensitäten der

[1]) E. M. Jauncey, Phys. Rev. **25**, 236, 314, 733, 881, 1925.
[2]) Bergen Davis, Phys. Rev. **25**, 737, 1925.

verschobenen Linie bei den verschiedenen Elementen miteinander direkt vergleichen, ohne auf die unverschobenen Linien überhaupt Rücksicht zu nehmen[1]). Wenn man dies tut, hat man dafür zu sorgen, daß die verschiedensten Streustrahler genau gleiche Form haben und genau an die gleiche Stelle gelangen, was in der zitierten Arbeit durch eigene besonders sorgfältig montierte Haltevorrichtungen erreicht wurde. Man hat in diesem Falle auch auf die mit steigender Ordnungszahl wie Z^4 zunehmende Absorption Rücksicht zu nehmen. Tut man das, so findet man, daß sich bei Streuung von Molybdän-K-Strahlung unter 90° an Al, S und Ca die Intensitäten so verhalten, als ob sich alle Elektronen auch am Comptonstreuprozeß beteiligen würden. In der Tabelle 1 haben wir

Tabelle 1.

C_6	Al_{13}	S_{16}	Ca_{20}
$E_K \sim 290$ Volt	$E_K = 1550$ Volt	$E_L \sim 150$ Volt	$E_L \sim 300$—400 Volt
$E_L \sim 35$ „	$E_L = 130$ „		8 L Elektr.
2 K Elektr.	8 L Elektr.	8 L Elektr.	8 M „
4 L „	3 M „	6 M „	2 N „

nun die Elektronenzahlen der verschiedenen Niveaus dieser Elemente und die ungefähren entsprechenden Anregungsspannungen aufgeschrieben. T ist für $\Theta = 90°$ und $\lambda =$ Mo K_α ungefähr 500 Volt. Man sieht also, daß bei Al die K-Elektronen wohl sicher nicht mehr am Comptoneffekt teilnehmen. Die Ablösungsarbeit der L-Elektronen beträgt $^1/_4$ bis $^1/_5$ von T Sie können möglicherweise noch mitwirken. Bei S werden vielleicht auch noch die L-Elektronen mitwirken. Beim Ca hingegen ist die L-Ablösungsarbeit 300 bis 400 Volt wohl schon mehr als halb so groß wie T Man möchte annehmen, daß hier schon eine Abnahme der Intensität eintreten müßte. Aus der Messung von Bergen Davis folgt aber, daß auch die L-Elektronen des Ca noch mit fast voller Stärke am Comptoneffekt beteiligt sind. Besteht sein Ergebnis zu recht, so heißt das, daß auch Elektronen mit verhältnismäßig großer Ablösungsenergie an der Comptonstrahlung noch teilnehmen. Allerdings sind die Resultate nicht eindeutig, da entsprechende Messungen an Kohle einen zu kleinen Wert ergaben. Man könnte freilich auch folgende Annahme machen. Bei Kohle nehmen die K-Elektronen nicht teil, da $E_K \sim 300$ Volt, daher ist die Intensität nur $^2/_3$ der Intensität, als wenn alle Elektronen an der

[1]) Solche Aufnahmen sind wohl nur gut mit der Ionisationskammer zu machen, da bei der photographischen Methode die lange Belichtungszeit stört.

Streuung teilnehmen. So könnte man den höheren Wert bei Al daraus verstehen, daß bei Al fast alle Elektronen schon an der Streuung teilnehmen. Dann versteht man aber wieder nicht, warum beim Ca, wo die L-Ablösungsenergie eher noch größer ist, als die K-Ablöseenergie der Kohle, die L-Elektronen noch mitstreuen[1]).

In anderer Weise hat P. A. Ross[2]) die Intensität der Comptonstrahlung in Abhängigkeit vom Streustrahler gemessen, indem er ihr Verhältnis zur Intensität der klassisch gestreuten Strahlung bestimmte. Da sich bei Verwendung von Mo-K-Strahlung bei einem Streuwinkel von 90° die verschobene und unverschobene Linie in ihrer Wellenlänge nur sehr wenig unterscheiden, ist die Absorption im Streustrahler auf dieses Intensitätsverhältnis ohne Einfluß und man mißt mit ihm das Verhältnis der klassisch streuenden Elektronen zu denen, welche comptonmäßig streuen. Das Experiment ergab, daß $i = \frac{J_{co}}{J_{kl}}$ mit steigender Ordnungszahl abnimmt; die erhaltenen Zahlen zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 2.

Elektronenenergie und Elektronenzahl	Streustrahler	Strahlung	Winkel	$\frac{Je}{J\text{-Gew.}}$
siehe Tab. 1	C	Mo K_α	90°	1,7
	Al			0,7
	S			0,29
$E_L \sim 1000\, E_M \sim 297\, E_N \sim 104$ 12 M Elektr. 1 N Elektr.	Cu			0,32
$E_M \sim 720\; E_N \sim 100$ 12 M Elektr. 12 N Elektr.	Ag			0,21
—	Pb			0,024

Wir haben in der Tabelle noch die entsprechenden Ablösungsarbeiten eingetragen und die ungefähre Zahl der Elektronen, die am Comptonprozeß noch teilnehmen können.

Man würde aus diesen Werten schließen, daß mit zunehmender Ordnungszahl zwar die Zahl der klassisch streuenden Elektronen proportional Z zunimmt, nicht aber die Zahl der comptonmäßig streuenden, wodurch das Verhältnis $\frac{J_{co}}{J_{kl}}$ mit wachsendem Z in der Tat abnimmt. Dies erscheint insofern vernünftig zu sein, als für den Comptonstreuprozeß stets

[1]) Allerdings scheint es uns nicht ganz sicher, ob die Voraussetzungen, unter denen die Absorption von Bergen Davis berücksichtigt wird, zutreffend sind.

[2]) P. A. Ross, Phys. Rev. **25**, 282, 1925.

nur die „locker" gebundenen Elektronen in Frage kommen, deren Zahl bei schweren Elementen wesentlich geringer ist als die Gesamtzahl der Elektronen. Genauere Aufschlüsse kann man aber aus diesen Messungen nicht erhalten, da das Verhältnis, wie wir oben gezeigt haben, sehr stark davon abhängt, ob man bei der Streuung in einem Debye-Scherrer-Ring mißt oder nicht. Da nun bei Mo K-Strahlung diese Ringe in der Nähe von 90° schon recht dicht liegen, sind sicher viele Schwankungen darauf zurückzuführen.

2. Wie ändert sich die Intensität der Comptonstrahlung bei festgehaltenem Streustrahler und festem Θ bei veränderter Wellenlänge?

Auch über diesen Punkt liegt bereits experimentelles Material vor, welches darauf hindeutet, daß die Intensität der Comptonstrahlung mit abnehmender Wellenlänge stark zunimmt. Auch unsere Versuche am Li mit Zn K_α-Strahlung zeigen dieses Verhalten insofern, als $\frac{J_{co}}{J_{kl}}$ in der Nähe von 90° etwa 0,3 ist, während beim gleichen Ablenkungswinkel und Streustrahler bei Verwendung von Mo-Strahlung i sicher größer als 1 ist. Hierzu ist nun folgendes zu sagen. Wir haben Versuche mit Mo K_α-Strahlung an Kohle unter 90° gemacht. Die verwendete Kohle war möglichst klein kristallin. Wir erhielten in der Debye-Scherreraufnahme nur einen verwaschenen Interferenzring bei kleinem Θ. Die in Richtung $\Theta = 90°$ gestreute unverschobene Strahlung hatte wohl eine Intensität, die von der Größenordnung der Thomsonstreuung an ruhenden Elektronen war. Die Comptonintensität war etwas kleiner, i also fast Eins. Dies wäre vielleicht mit der Annahme verträglich, daß zumindest die vier äußeren Elektronen der Kohle an der Comptonstrahlung voll teilnehmen. Unsere Versuche mit Zn K-Strahlung am Li unter 90° ergaben nun für das Verhältnis i den Wert 0,3. Da wir nun bei diesen Versuchen sicher zwischen zwei Debye-Scherrerringen waren und da ferner die Intensität der unverschobenen Strahlung an solchen Stellen sicher kleiner ist als die Strahlung des amorphen (geschmolzenen) Körpers, so war also die gewöhnliche Streustrahlung hier sicher von geringerer Intensität als die entsprechende Thomsonsche Strahlung (unter Annahme, daß die Intensität der Streustrahlung zwischen den Debyeringen proportional der Elektronenzahl geht). Daß die Comptonstrahlung nur $^1/_3$ der gewöhnlichen Strahlung betrug, könnte man so deuten, daß die K-Elektronen an der Strahlung noch nicht teilnehmen. Ihre Ablöseenergie ist nun etwa 50 Volt. Der T-Wert für $\Theta = 90°$ beträgt 128 Volt. Es würden demnach also solche Elektronen, für die die Ablösearbeit geringer als die Hälfte des ent-

sprechenden T-Wertes ist, nur wenig an der Comptonstrahlung teilnehmen. Auf jeden Fall geht aus unserer Messung hervor, daß sich die Elektronen des Li bei Bestrahlung mit Zn K_α nicht mit der Stärke, wie sie Formel (4') fordern würde, an der Comptonstrahlung beteiligen. Dies Ergebnis würde im übrigen in einem gewissen Gegensatz zu dem Resultat von Bergen Davis beim Ca stehen, nachdem dort die L-Elektronen trotz hoher Ablösearbeit noch am Comptonprozeß teilzunehmen scheinen.

Ob die Elektronen mit einer Ablösearbeit, die nahe der entsprechenden T-Energie liegt, schon am Comptonprozeß teilnehmen, könnte man vielleicht folgendermaßen prüfen. Die Ablösearbeit der L-Elektronen beträgt beim Al etwa 120 bis 140 Volt. Mit Zn K-Strahlung beträgt die T-Energie für 90° 128 Volt. Bei einem Streuwinkel $\Theta = 90°$ beteiligen sich also beim Al wohl nur die drei äußeren Elektronen. Wenn nun, sobald die T-Energie die Ablösearbeit einigermaßen übersteigt, die L-Elektronen sich auch beteiligen, so müßte man bei größerem Winkel, etwa bei 150° $T = 218$ Volt, einen erheblichen Anstieg der Comptonintensität auch relativ zur gewöhnlichen Streustrahlung wahrnehmen, da dann an Stelle der drei Elektronen nunmehr im ganzen 11 Elektronen comptonmäßig streuen. Die genau hierdurch gegebene Prüfungsmöglichkeit haben wir bisher noch nicht durchgeführt. Wir haben aber ein gewöhnliches Debye-Scherrerdiagramm vom Al mit monochromatischer Zn K_α-Strahlung gemacht. Dabei haben wir die Summe von gewöhnlicher und Comptonstrahlung gemessen. Da nun die Comptonstrahlung unter der obigen Annahme sicher einen merklichen Anteil der gesamten Strahlung zwischen zwei Debye-Scherrerringen ausmacht, hätte sich ein stärkeres Auftreten von Comptonstrahlung wohl auch in einem Ansteigen der Gesamtintensität zwischen zwei Interferenzmaxima bemerkbar machen müssen [1]). Wir haben aber ein über das gewöhnliche Maß des Ansteigens mit größerem Θ hinausgehendes Anwachsen nicht gefunden. Dies scheint also dafür zu sprechen, daß die L-Elektronen sich in diesem Falle, wenn $T > E$ wird, nicht sehr plötzlich an der Comptonstrahlung beteiligen [2]).

Um auch die Winkelabhängigkeit der Intensität der Comptonstrahlung noch über einen etwas weiteren Bereich kennenzulernen, wurden bei Li noch einige weitere Aufnahmen gemacht; die aus den Aufnahmen erhaltenen Comptonintensitäten sind in Fig. 9 eingetragen. In dem untersuchten Bereich zwischen 78° und 145° steigt also bei Verwendung von Zn K-

[1]) Wenigstens dann, wenn mit einem Ansteigen der Comptonintensität nicht eine Abnahme der klassisch gestreuten Intensität verbunden ist.

[2]) Siehe Bemerkung am Schlusse der Arbeit.

Strahlung und Lithium die Intensität der Comptonstrahlung langsam an. Die Aussage gilt allerdings nur mit der folgenden Einschränkung. Das Röntgenrohr, dem der Primärstrahl entstammt, liefert neben der charakteristischen Strahlung stets auch noch ein kontinuierliches Spektrum; dieses wird im allgemeinen sein Maximum bei einer Wellenlänge haben, welche wesentlich kürzer ist, als die der verwendeten charakteristischen Linie, da man bei der Anregung dieser Linie die kritische Minimalspannung zwecks Erzielung besserer Intensität meist beträchtlich überschreitet. Man pflegt z. B. bei Erregung der Molybdän-*K*-Serie mit einer Effektivspannung von 45000 bis 55000 Volt zu arbeiten, obwohl die Anregungsspannung nur 20600 Volt beträgt. Dies hat zur Folge, daß das Maximum des Bremsstrahlberges an einer Stelle liegt, welche sehr nahe der halben Wellenlänge der Molybdän-*K*-Strahlung gleichkommt. Man kann das Verhältnis der beiden Intensitäten nach Verlassen des Glasrohrs auf etwa 5:1 schätzen. Beide Strahlungen treffen den Streustrahler, beide erleiden eine Comptonverschiebung und werden im Sekundärstrahl vorhanden sein. Da der Bremsstrahlberg eine gewisse Ausdehnung hat, wird auch in der gestreuten Strahlung eine Intensität von der Wellenlänge $\lambda/2$ wiederum vorhanden sein. Und zwar ist zu erwarten, daß das Verhältnis jetzt etwa 2:1 sein wird, da die Strahlung von der doppelten Frequenz erfahrungsgemäß mit besserer Ausbeute die quantenmäßige Wellenlängenverschiebung erleidet. Das zu spektroskopierende Bündel enthält also die beiden Wellenlängen nebeneinander in dem Verhältnis etwa 2:1. Reflektiert man nun die Molybdän-*K*-Linie $\lambda = 0{,}708$ Å z. B. am NaCl (200), so wird zugleich $\lambda/2 = 0{,}354$ Å an (400) reflektiert und kommt am Film genau an dieselbe Stelle; die gemessene Intensität ist also dichromatisch und rührt bei dem oben angenommenen Intensitätsverhältnis zu $^1/_8$ von der halben Wellenlänge her, da die Reflexionsintensität von (400) nur etwa $^1/_4$ der Intensität von (200) ausmacht. Bei unseren Aufnahmen haben wir diese Fehlermöglichkeit dadurch möglichst auszuschalten gesucht, daß wir dafür sorgten, daß die doppelte Frequenz nur in geringer Intensität vorhanden war.

Betrachtet man nun die in Fig. 9 eingetragenen Comptonintensitäten, so ergibt sich folgendes. Für eine Wellenlänge, die der Zn-*K*-Linie entspricht, ergibt sich eine Comptonintensität nach Formel (6), die schon nahezu mit der Intensitätskurve der Streuung an ruhenden Elektronen zusammenfällt, also erst einen Abfall mit Minimum bei 90° und späteren Anstieg zeigt. Bei kleinem λ hingegen folgt aus Formel (4′) bzw. (6), daß die Intensität dauernd mit wachsendem Winkel fällt, was auch durch

Messungen von A. H. Compton[1]) und N. Ahmad[2]) experimentell bestätigt wurde. Unsere Messungen bestätigen nun das aus Formel (6) für lange Wellen folgende Wiederansteigen der Intensität über 90^0 hinaus, ein Ergebnis, das mit früheren Versuchen von A. H. Compton übereinstimmt. Die Fig. 9 zeigt aber auch, daß das Verhältnis $J_{co} : J_{kl}$ mit steigendem Winkel zunimmt; dies möchten wir als Hinweis darauf ansehen, daß bei größeren Winkeln eine stärkere Teilnahme der Elektronen am Quantenprozeß eintritt. Dies zeigen auch einige neuere Messungen[3]), aus denen hervorgeht, daß bei genügend harter Strahlung (genügend großen T-Werten) überhaupt keine unverschobene Linie auftritt.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft danken wir für die so freundlich zur Verfügung gestellten Mittel.

---

[1]) A. H. Compton, Phil. Mag. **41**, 749, 1921.
[2]) N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. **109**, 206, 1925.
[3]) S. K. Allison und W. Duane, Phys. Rev. **25**, 235; **26**, 300, 1925; Y. H. Woo, Phys. Rev. **27**, 102, 1926; G. E. M. Jauncey, R. A. Boyd und W. W. Nipper, Phys. Rev. **27**, 103, 1926.

Mathematisch-statistische Untersuchung über die Subelektronen. II[1]).

Von **Herbert Daecke** in Hamburg.

(Eingegangen am 21. Januar 1926.)

Mit Hilfe des Korrelationskoeffizienten wird in 5 Beobachtungsserien mit sogenannten normalen Ladungen (um $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ E. S. E. herum) die Abhängigkeit der Ladung vom Radius untersucht. Bei 4 Serien liegt r im Intervall von $^1/_3$ bis $^2/_3$, besitzt also einen Wert, der nicht übersehen werden darf. Über die Art der Abhängigkeit und ihre Ursachen kann allerdings nach dieser Untersuchung noch nichts Näheres ausgesagt werden.

In meiner ersten Untersuchung[1]) habe ich gezeigt: Die Annahme, daß die Subelektronen sich in der Form $\frac{m}{n} \cdot e$ darstellen lassen (n nicht allzu groß und $m < n$), besitzt größere Wahrscheinlichkeit als jede andere Annahme.

Nach diesen Resultaten lag die Schlußfolgerung nahe, daß bei kleinen Radien tatsächlich eine Teilung des Elektrons eintritt, und zwar in n ganze Teile, wobei dann wieder m von diesen n Teilen ($m < n$) vereint auftreten können.

Sieht man sich daraufhin wieder die Tabellen der Ladungswerte aus den Arbeiten von König[2]) und Radel[3]) an, die ich für die erste Arbeit benutzt habe, so erkennt man neben der Berechtigung der oben erwähnten Schlußfolgerung — es lassen sich eine ganze Reihe von Werten absolut sicher und sehr genau als $\frac{m}{n} \cdot e$ identifizieren — auch, daß n immer kleiner werden muß, denn mit abnehmendem Radius a nimmt auch im allgemeinen die Ladung e ab.

Satyendra Ray[4]) zeigte vor einiger Zeit an Ergebnissen von Yü Chen Yang[5]) sogar die Konstanz von $\frac{e}{a}$ (wenigstens an größeren Teilchen), die man allerdings bei den Ergebnissen von König und Radel nicht ganz behaupten kann.

Während man nun ganz allgemein wenigstens die Tatsache zugibt, daß Subelektronen beobachtet worden sind — nur über die Deutung ist

---

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **31**, 552—575, 1925.
[2]) M. König, ZS. f. Phys. **11**, 253—259, 1922.
[3]) E. Radel, ebenda **3**, 63—88, 1920.
[4]) Satyendra Ray, Ann. d. Phys. **77**, 103—104, 1925.
[5]) Yü Chen Yang, ebenda **76**, 333—368, 1925.

man sich gar nicht einig —, will man bei den Ladungswerten um 4,77 herum nichts von einer Abhängigkeit vom Radius wissen. Im Gegenteil, man bildet aus allen Beobachtungen das arithmetische Mittel, das meistens auch so um 4,77 herum liegt und achtet nicht darauf, daß Abweichungen bis zu 10 Proz. und darüber vom Wert des elektrischen Elementarquantums vorkommen, die man nicht mit Beobachtungsfehlern erklären kann.

Wenn man auch die Berechnung des Mittelwertes nach dieser Art in das Belieben des einzelnen stellen muß, so ist es meiner Meinung nach vom mathematisch-statistischen Standpunkt aus unkorrekt, von der Tatsache aus, daß dieser Mittelwert nahe bei $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ E. S. E. liegt, die wirkliche Existenz von Subelektronen zu leugnen. Man könnte sonst auf diese Mittelwertsbildung dieselbe Kritik anwenden, die man früher, vor der Messung einzelner Ladungen, an der Bestimmung des Elementarquantums durch die Elektrolyse und durch die Methoden von J. J. Thomson, H. A. Wilson und Rutherford geübt hat[1]).

Man kann vielmehr die Frage stellen, ob nicht bei den sogenannten normalen Werten um 4,77 herum etwas Ähnliches geschieht — wenn auch nicht ganz so ausgeprägt — wie bei König und Radel unterhalb der kritischen Radien, d. h. man könnte fragen, ob auch dort eine Abhängigkeit von Ladung und Radius besteht und wenn ja, wie groß diese ist.

Die mathematische Statistik gibt uns in der Korrelationsmethode ein Mittel an die Hand, diese Frage zu beantworten.

Läßt sich für zwei Reihen von zusammengehörigen Beobachtungen

$$\xi_1 \cdots \xi_n$$

und

$$\eta_1 \cdots \eta_n$$

kein eindeutiges Gesetz $\eta = f(\xi)$ angeben, so ist doch immerhin noch nicht das Bestehen einer irgendwie gearteten Abhängigkeit, für die uns die Ursachen vorläufig noch unbekannt sein können, ausgeschlossen. Im Korrelationskoeffizienten erhalten wir einen Wahrscheinlichkeitswert für die Abhängigkeit der ξ und η voneinander.

Man bilde die arithmetischen Mittel

$$M_\xi = \frac{[\xi]}{n}, \qquad M_\eta = \frac{[\eta]}{n}.$$

[1]) Vgl. z. B. F. Ehrenhaft, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **123** [2a], 57—62, 1914.

Die Abweichungen der ξ und η von M_ξ bzw. M_η seien mit $\bar{\xi}$ und $\bar{\eta}$ bezeichnet. Dann bekommt man in

$$r = \frac{[\bar{\xi} \cdot \bar{\eta}]}{\sqrt{[\bar{\xi} \cdot \bar{\xi}] \cdot [\bar{\eta} \cdot \bar{\eta}]}}$$ [1])

den Korrelationskoeffizienten. Mathematisch kann man zeigen, daß $|r| \leqq 1$ ist. Ist r positiv, so wachsen im allgemeinen die ξ, wenn die η wachsen, und nehmen ab, wenn die η abnehmen. Ist r negativ, so wächst im allgemeinen die eine Veränderliche, wenn die andere abnimmt und umgekehrt. $r = 0$ bedeutet völlige Unabhängigkeit der beobachteten Größen. Ist $|r| = 1$, so ist ein Element der einen Reihe völlig durch das entsprechende der anderen Reihe bestimmt. Je größer der absolute Wert von r also ist, desto enger sind die ξ und η voneinander abhängig.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die berechneten Korrelationskoeffizienten[2]).

Beobachtungsserie	M_ξ	M_η	$[\bar{\xi} \cdot \bar{\xi}]$	$[\bar{\eta} \cdot \bar{\eta}]$	$[\bar{\xi} \cdot \bar{\eta}]$	r	n
König, Hg in Luft[3])	4,385	1,785	1,256900	2,648235	+ 0,608410	+0,3335	23
König, Hg in CO_2[4])	4,22	2,403	0,505175	0,817865	+ 0,100150	+0,1558	21
Radel, Hg[5]) alle normal. Werte	4,421	20,066	18,728017	4558,958540	+114,685690	+0,3925	55
Radel, Hg[5]). obere Hälfte	4,628	27,084	2,087509	1599,692048	+ 36,887276	+0,6383	28
Radel, Hg[5]) untere Hälfte	4,207	12,788	14,206258	150,257408	− 4,891808	−0,1059	27
Radel, Gold[6])	4,702	32,90	0,827640	104,0701	+ 5,06173	+0,5454	12
Radel, Kolophonium[7])	4,692	39,42	1,969781	6708,9154	+ 41,60367	+0,3619	15

[1]) Die genauere mathematische Entwicklung des Korrelationskoeffizienten, insbesondere auch den Zusammenhang mit der Streuung siehe z. B. P. Riebesell, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **2**, 195—198, 1922.

[2]) Die Rechnungen sind zum größten Teil mit der Rechenmaschine ausgeführt.

[3]) M. König, a. a. O. S. 256, Tabelle 1, vom Radius $1{,}248 \cdot 10^{-5}$ cm ab nach oben.

[4]) M. König, a. a. O. S. 257, Tabelle 2, vom Radius $2{,}110 \cdot 10^{-5}$ cm ab nach oben.

[5]) E. Radel, a. a. O. S. 75, Tabelle 4, obere Hälfte von $41{,}67 \cdot 10^{-6}$ cm an bis zu $17{,}44 \cdot 10^{-6}$ cm abwärts, untere Hälfte von $15{,}00 \cdot 10^{-6}$ cm an bis zu $9{,}15 \cdot 10^{-6}$ cm abwärts.

[6]) E. Radel, a. a. O. S. 79. Von der Tabelle 6 sind untersucht die „normalen" Werte vom Radius $37{,}76 \cdot 10^{-6}$ cm an bis zu $28{,}09 \cdot 10^{-6}$ cm abwärts.

[7]) E. Radel, a. a. O. S. 73, Tabelle 3.

Abgesehen von den zwei Werten + 0,1558 und — 0,1059, die praktisch Unabhängigkeit von Radius und Ladung bedeuten, zeigen die fünf anderen Werte des Korrelationskoeffizienten ($\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$), daß im allgemeinen eine starke Abhängigkeit vorherrscht, die nicht übersehen werden darf. Ein Korrelationskoeffizient $r = 0{,}55$ widerlegt z. B. die Aussage Radels auf S. 80 seiner Arbeit, daß die „normalen" Goldladungswerte seiner Tabelle 6 „vom Radius $28{,}09 \cdot 10^{-6}$ ab nach oben konstant" seien.

Im einzelnen ist zur Tabelle noch folgendes zu sagen: Die normalen Quecksilberladungen bei Radel sind einmal mit der ganzen Reihe untersucht und dann in zwei Hälften geteilt worden. Wie man nämlich bemerkt, kommt in der oberen Hälfte kein Wert vor, der so herausfällt wie die Ladungen 2,46, 1,63, 2,90 der unteren Hälfte. Solche Werte verschieben das arithmetische Mittel bedeutend, damit auch die Werte $\bar{\xi}$ und sind deshalb geeignet, ein verzerrtes Bild des Korrelationskoeffizienten zu geben. So erklärt sich zwanglos der negative Wert — 0,1059.

Sehr beachtenswert sind $r = 0{,}64$ der oberen Hälfte und $r = 0{,}55$ beim Gold. Interessant ist, daß selbst bei einem Dielektrikum wie Kolophonium der Korrelationskoeffizient den Wert $\frac{1}{3}$ überschreitet.

Über die Art der Abhängigkeit und ihre Ursachen kann allerdings nach dieser Untersuchung noch nichts Näheres ausgesagt werden.

Würde man sich gar nicht um die übrigen Tatbestände der Physik kümmern, so könnte man nach dieser Untersuchung vielleicht aus der Tatsache, daß die Differenz einer ganzen Reihe von sogenannten normalen Ladungswerten gegen 4,77 innerhalb der üblichen Fehlergrenzen mit e/n (vgl. meine erste Untersuchung) übereinstimmt, mit allen Vorbehalten den Schluß ziehen, daß auch schon bei diesen Radien — wie in stärkerem Maße nachher bei noch kleineren Radien — etwa eine Absplitterung von Elektrizitätsmengen e/n stattfindet, womit die Abweichungen bis zu 10 Proz. und darüber vom Werte des elektrischen Elementarquantums zwanglos erklärt wären.

Hamburg 23, im Januar 1926.

Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung.

Von **Werner Kolhörster** in Berlin.

(Eingegangen am 27. Januar 1926.)

Vergleich der bisherigen Bestimmungen des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung nebst einigen Folgerungen.

Neben meinen Messungen des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung aus den Jahren 1914 [1]) und 1923 [5]) liegen nunmehr zwei weitere vor, die von Millikan [6]) 1925 im Muir Lake (3900 m) und Arrow-head Lake (1600 m), sowie die von Myssowsky und Tuwim [7]) 1925 am

Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung.

Beobachtungen von		Absorber	Berechnet von	μ_{Luft} in cm^{-1}	μ_{H_2O} in cm^{-1}
Kolhörster	0—9300 m	Luft	Kolhörster 1914 [1])	$0{,}71 \cdot 10^{-5}$	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$
„	0—9300 m	„	v. Schweidler 1915 [2])	$0{,}75 \cdot 10^{-5}$	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$
„	0—9300 m	„	Linke 1916 [3])	$0{,}46 \cdot 10^{-5}$	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$
„	0—9300 m	„	Seeliger 1918 [4])	$0{,}5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$
„	2300—3550 m	„	Kolhörster 1923 [5])	$0{,}34 \cdot 10^{-5}$	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$
„	2300 m	Eis	„	$0{,}21 \cdot 10^{-5}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$
„	3550 m	„	„	$0{,}35 \cdot 10^{-5}$	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$
„	40 m	Wasser	„	$0{,}26 \cdot 10^{-5}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$
Millikan	1400 m	„	Millikan 1925 [6])	$0{,}23–0{,}39 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8–3{,}0 \cdot 10^{-3}$
„	3900 m	„	„	$0{,}23–0{,}39 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8–3{,}0 \cdot 10^{-3}$
Missowsky und Tuwim	30 m	„	Myssowsky und Tuwim 1925 [7])	$0{,}47 \cdot 10^{-5}$	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$

[1]) W. Kolhörster, Abhandl. d. Naturf. Ges. Halle a. S. (N. F.), Nr. 4, Halle a. S. 1914.

[2]) E. v. Schweidler, Elster- u. Geitel-Festschrift, S. 411. Braunschweig 1915.

[3]) F. Linke, Meteorol. ZS. **33**, 157, 1916.

[4]) R. Seeliger, Münch. Ber. 1918, S. 1.

[5]) W. Kolhörster, Berl. Ber. 1923, S. 366.

[6]) R. A. Millikan, Scientific Monthly, S. 661, Dezember 1925. Proc. Nat. Ac. Science **18**, 48, 1926.

[7]) Myssowsky u. Tuwim, ZS. f. Phys. **35**, 299, 1925.

Onegasee. Sie sind in folgender Zahlentafel zusammengestellt und weisen eine nach Lage der Umstände sehr gute Übereinstimmung auf. Daraus dürfte hervorgehen, daß es sich bei allen diesen Messungen um die Höhenstrahlung handelt, die an den verschiedenen Beobachtungsorten und -höhen zwischen 0 und 9300 m mit nahezu dem gleichen Absorptionskoeffizienten auftritt. Hatte ich schon 1914 darauf hingewiesen, daß diese Strahlung ein rund zehnfach größeres Durchdringungsvermögen besitzt als es den bekannten γ-Strahlen radioaktiver Substanzen zukommt, so ergab sich aus meinen Versuchen 1923 ihr Absorptionskoeffizient rund 15 mal kleiner als der der bisher bekannten härtesten γ-Strahlen. Die auch von Millikan hervorgehobene Inhomogenität der Höhenstrahlung dürfte sich in dem Gang des Absorptionskoeffizienten mit der Höhe andeuten, jedoch läßt sich, ebenso wenig wie aus dessen Angaben, leider kein zwingender Beweis für die Härtung der Höhenstrahlung daraus ableiten, weil unter anderem noch die Wirkung der erregten Sekundärstrahlung in Betracht zu ziehen ist. Ich habe daher auf ein ähnliches Verhalten, das sich an meinen Ballonbeobachtungen deutlich zeigt, vorerst kein besonderes Gewicht gelegt, zumal die Inhomogenität der Strahlung, in Analogie mit anderen γ-Strahlen, von vornherein anzunehmen ist, sind doch bisher keine Substanzen bekannt, die homogene γ-Strahlen aussenden.

Rechnet man mit der kürzlich von Bothe[1]) abgeleiteten Formel für die Bestimmung der Wellenlänge, die die Beobachtungen in diesem kurzwelligen Gebiet vielleicht besser wiedergibt, so gelangt man mit $\mu_{H_2O} = 2{,}2 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$ zu einem Wert von $\lambda = 2$ X-Einheiten ($= 2 \cdot 10^{-11}$ cm) bzw. zu Spannungen von ungefähr 6 Millionen Volt.

Millikan selbst errechnet aus seinem Wert $\mu_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$ bis $3{,}0 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$ nach der Formel von Alunad[2]) 0,7 X-Einheiten, während nach Bothe sich die wesentlich höhere Wellenlänge von 1,6 X-Einheiten ergeben würde. Der etwas größere Absorptionskoeffizient von Myssowsky und Tuwim ($3{,}6 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$) entspricht einer Wellenlänge von 3,3 X-Einheiten und läßt sich wohl durch die so geringe Intensität der Höhenstrahlung in Meereshöhe erklären, worunter die Meßgenauigkeit natürlich leidet.

In letzterer Arbeit sind noch einige Angaben zu berichtigen: 1. Wie aus der oben mitgeteilten Übersicht hervorgeht, habe ich — nicht

---

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **34**, 819, 1925.
[2]) U. Alunad, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 206, 1925.

von Schweidler — als erster 1914 den Absorptionskoeffizienten in Luft aus meinen Ballonmessungen bestimmt und angegeben. 2. Die von den Verfassern erwähnten Einwände von Kunsman[1]) kommen nicht in Frage. Ich habe sie seinerzeit als unzutreffend abweisen können[2]) und Otis[3]) hat sie zudem noch experimentell widerlegt.

---

[1]) C. H. Kunsman, Phys. Rev. **16**, 349, 1920.

[2]) W. Kolhörster, Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre. Hamburg 1924.

[3]) Russel M. Otis, Phys. Rev. **22**, 199, 1923.

Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem.

Von **Gerold v. Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 30. Januar 1926.)

Es wird gezeigt, daß die bekannte Formel für die Massenveränderlichkeit genau genommen nur eine Näherung ist, daß sie für Gravitationsfeld und für Coulombsches Feld leicht verschieden ist, und schließlich, daß die Allgemeine Relativitätstheorie, speziell das Einsteinsche Linienelement, mit der Feinstruktur der Spektrallinien nicht vereinbar ist.

§ 1. Unlängst habe ich in dieser Zeitschrift [1]) in die Formeln von E. T. Whittaker den bekannten Ausdruck für die veränderliche Masse („K. Th. M."), nämlich

$$m = m_0 (1 - \xi)^{-\sigma}, \quad \xi = \frac{v^2}{c^2}, \quad \sigma = \frac{1}{2} \tag{1}$$

(c Lichtgeschwindigkeit, v Geschwindigkeit des Planeten usw.) eingesetzt. Ich habe das Ergebnis ohne weitere Stellungnahme [2]) mit Zurückhaltung wiedergegeben, weil, wie dort bereits betont, darüber gestritten werden kann, ob die potentielle Energie von der Massenveränderlichkeit berührt wird oder nicht. Der Begriff der potentiellen Energie ist strenggenommen zunächst nur eine mathematische Konstruktion, deren physikalische Bedeutung nicht in jedem Falle völlig klar auf der Hand liegt. Sie ist — man gestatte den trivialen Ausdruck — ein Stapelplatz, auf dem jedes Energiequantum, das irgendwie unserer direkten Wahrnehmung entschwindet, jederzeit untergebracht werden kann. Empfehlenswerter ist, die potentielle Energie und die auf ihr beruhenden Rechenmethoden nicht von vornherein anzuwenden.

Deshalb habe ich inzwischen an anderem Orte [3]) für das Zweikörperproblem unter einfachen, genau festgelegten Voraussetzungen [4]) mit den alten hinlänglich bekannten Methoden die durch die Massenveränderung bewirkte Perihelstörung ermittelt mit dem Ergebnis, daß sie im Sonnensystem während eines Planetenumlaufs

$$\Delta \varpi_s = 2 \frac{k^2}{c^2} \frac{\pi}{p} \tag{2}$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 15 ff., 1925.

[2]) A. a. O. S. 19.

[3]) Ann. d. Phys. **78**, 498 ff., 1925.

[4]) D. h. Kraft gleich Differentialquotient der Bewegungsgröße $m v$ nach der Zeit t; v auf den gemeinsamen Schwerpunkt bezogen.

ist. Für das Atommodell, bei dem an die Stelle der veränderlichen anziehenden Massen die konstanten Ladungen E und e des Kerns und des Elektrons treten, gilt jedoch

$$\Delta \varpi_a = \frac{k^2}{c^2} \frac{\pi}{p}. \tag{3}$$

$p = a(1 - e^2)$ ist der Bahnparameter; k^2 das Quadrat der Gaußschen Konstante bzw. in (3) dementsprechend gleich $E.e/m_0$, wo m_0 die Ruhmasse des Elektrons ist.

Demgegenüber verlangt bekanntlich die Einsteinsche Formel der Allgemeinen Relativitätstheorie

$$\Delta \varpi_e = 6 \frac{k^2}{c^2} \frac{\pi}{p}. \tag{4}$$

Die Formeln (2), (3) und (4) sind Näherungsausdrücke, zu denen eigentlich Glieder der Ordnung k^4/c^4 usw. hinzugehören, die sich aber jedenfalls im Sonnensystem der Beobachtung völlig entziehen. Die Formeln werden für Sonnensystem und Atommodell gleichartiger, wenn k aus ihnen eliminiert [1]) wird. Da $k a^{-1/2}$ die mittlere Geschwindigkeit v_0 des bewegten Massenpunktes in der Ellipse mit der Halbachse a ist oder, was dasselbe ist, seine konstante Geschwindigkeit in der Kreisbahn mit dem Radius a, so lassen sich die Ausdrücke (2), (3) und (4), wenn φ der Exzentrizitätswinkel [2]) ist, zusammenfassen in

$$\Delta \varpi_i = i \cdot \pi \left(\frac{v_0}{c \cdot \cos \varphi} \right)^2. \tag{5}$$

Bei gleichem v_0 ist mithin $\Delta \varpi$ umgekehrt proportional [3]) zu $\cos^2 \varphi$. Der Index i ist für das Coulombsche Feld $= 1$, für das Gravitationsfeld $= 2$, für Einsteins Folgerung [4]) aus seiner eigenen Theorie dagegen $= 6$.

Daß die Inanspruchnahme von $i = 1$ für die „Spezielle Relativitätstheorie" zu Unrecht geschieht, habe ich unlängst in dieser Zeitschrift [5]) näher erläutert. Es läßt sich des weiteren unschwer zeigen [6]), daß, wenn

[1]) Für die weiteren Rechnungen ist es übersichtlicher, k beizubehalten.

[2]) $\sin \varphi = e$.

[3]) Daß im Nenner $\cos^2 \varphi$ stehen muß, ist für mich im Gegensatz zu neuerdings geäußerten Zweifeln, unbedingt sicher. Man vergleiche die ganz analog entstandenen Formeln in F. Tisserand, Mécanique céleste, t. IV, 502, 507, 508, 509.

[4]) Es dürfte heutzutage die Ansicht immer weiter durchdringen, daß aus der Allgemeinen Relativitätstheorie ein bestimmter Wert von i gar nicht abgeleitet werden kann. Siehe unten Formel (39).

[5]) ZS. f. Phys. **35**, 7 ff., 1925.

[6]) Durch eine sehr einfache Verallgemeinerung der Rechnung in Ann. d. Phys. **78**, 498 ff., 1925.

das Massengesetz — Formel (1) — einen anderen Potenzexponenten hätte, im Ausdruck (5) für das Atommodell $i = 2\sigma$ für das Sonnensystem $i = 4\sigma$ wäre.

§ 2. Man kann noch allgemeiner — was zu sehr übersichtlichen Ergebnissen führt — die Frage stellen, wie sich der Ausdruck (5) für ein ganz allgemeines Massengesetz

$$m = m_0 f(\xi), \quad \xi = \frac{v^2}{c^2} \tag{6}$$

gestalten wird, wo die $f(\xi)$ zunächst unbestimmt [1]) bleibt.

Die Rechnung [2]) ergibt hier als Bewegungsgleichungen für das modifizierte Zweikörperproblem die folgenden:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{Kx}{r^3} = -\mu\frac{dx}{dt}, \quad \frac{d^2y}{dt^2} + \frac{Ky}{r^3} = -\mu\frac{dy}{dt}, \tag{7}$$

worin

$$\mu = \frac{1}{m}\frac{dm}{dt} \tag{7a}$$

ist. Für das Sonnensystem ist hier

$$K = k^2\left(1 + \frac{m}{M}\right)^{-2} \tag{8a}$$

(M Sonnenmasse, m Planetenmasse), wofür man unbedenklich [3])

$$K = k^2 \tag{8b}$$

setzen darf. Für das Atommodell dagegen ist

$$K = k^2\frac{m_0}{m}\left(1 + \frac{m}{M}\right)^{-2} \tag{9}$$

(M Kernmasse, m Elektronenmasse).

Der Ausdruck (6) in die Formel (9) gesetzt, liefert

$$K = \frac{k^2}{f(\xi)}\left(1 + \frac{m_0 f(\xi)}{M_0 f\left(\xi\frac{m^3}{M^3}\right)}\right)^{-2}. \tag{9a}$$

Für das Wassertoffatom ist m_0/M_0, was im folgenden mit ϱ bezeichnet wird, etwa gleich $^1/_{1840}$, so daß im Nenner auf der rechten Seite von (9a) füglich zunächst m/M durch m_0/M_0 ersetzt und weiter un-

[1]) Im Verlauf der Rechnung wird sich freilich die Notwendigkeit einer ganz bestimmten $f(\xi)$ ergeben.

[2]) Vgl. Anm. 6, S. 151.

[3]) Ann. d. Phys. **78**, 499, 1925.

bedenklich $f\left(\xi\frac{m^2}{M^2}\right) = 1$ gesetzt werden darf. Damit wird (9a), indem wir von jetzt ab der Kürze wegen einfach f statt $f(\xi)$ schreiben, zu

$$K = \frac{k^2}{f}\left(\frac{1}{1+\varrho f}\right)^2, \tag{9b}$$

wobei sich die Klammer in eine stark konvergierende Reihe entwickeln läßt.

Aus den Gleichungen (7) folgt zunächst durch Elimination des zweiten Gliedes der linken Seite mit Übergang auf Polarkoordinaten ($x = r\cos w$, $y = r\sin w$), wenn $r^2\frac{dw}{dt} = z$ gesetzt wird: $\frac{dz}{z} = -\mu dt$ und, da wegen (7a) und (6) $\mu dt = \frac{df}{f}$ ist, folgt durch Integration: $\ln z = \text{Const} - \ln f$ oder $z = \frac{\text{Const}}{f}$. Und da für $f = 1$ bekanntlich $z = k\sqrt{p}$ ist, hat man das Flächenintegral:

$$r^2\frac{dw}{dt} = \frac{k\sqrt{p}}{f}. \tag{10}$$

Dies gilt im Sonnensystem wie im Atommodell; ganz einerlei, welcher Art $f(\xi)$ ist.

§ 3. Weiterhin folgt aus (7) auf bekannte Weise, indem $\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = v^2$ ist:

$$\frac{1}{2}d(v^2) + \frac{1}{2}\frac{K}{r^2}d(r^2) = -\mu v^2 dt \tag{11}$$

oder mit (6) und (7a) nach Umgruppierung und nach Division mit dem Quadrat der Lichtgeschwindigkeit:

$$\frac{1}{2}d\left(\frac{v^2}{c^2}\right) + \frac{v^2}{c^2}\frac{df}{f} = \frac{K}{c^2}d\left(\frac{1}{r}\right). \tag{11a}$$

Da nun nach (1) $\frac{v^2}{c^2} = \xi$ ist, folgt für das Coulombsche Feld mit (9b):

$$\frac{1}{2}(1+\varrho f)^2 . f . d\xi + (1+\varrho f)^2 . \xi . df = \frac{k^2}{c^2}d\left(\frac{1}{r}\right). \tag{12}$$

Die Integration dieser Differentialgleichung zwischen f, ξ, r würde den durch c^2 dividierten Energiesatz

$$T + V = h \tag{13}$$

ergeben [1]) und offenbar steht in der Gleichung (12) auf der linken Seite der Wert $\frac{dT}{c^2}$, auf der rechten der Wert $-\frac{dV}{c^2}$, der aber wiederum gleich $\frac{dT}{c^2}$ ist. Nebenbei bemerkt ist dies die Ursache, weshalb kleine Effekte, d. h. solche, die sich in konvergente Potenzreihen nach $\frac{T}{c^2}$ $\left(\text{bzw. nach } \frac{V}{c^2}\right)$ entwickeln lassen, nach Belieben umgekehrt der potentiellen (bzw. der kinetischen) Energie rechnerisch zugeschoben [2]) werden können.

Macht man nun die eigentlich auf der Hand liegende Hypothese

$$T = c^2 (f - 1), \tag{14}$$

so ist $\frac{dT}{c^2} = df$ und somit wird die Gleichung (12) zu

$$\frac{1}{2}(1 + \varrho f)^2 . f . d\xi + (1 + \varrho f)^2 . \xi . df = df. \tag{15}$$

Nehmen wir den vereinfachten (Grenz-) Fall vorweg, daß $\varrho = 0$ genommen werden darf, so hat man statt (15) einfach

$$\frac{d\xi}{1 - \xi} = -2\frac{df}{f}. \tag{16}$$

Die zugehörige Integralgleichung ist $\ln(1 - \xi) = \text{Const} + 2 \ln f$ oder, weil für $f = 1$ die Integrationskonstante Null wird,

$$f = f(\xi) = \frac{1}{\sqrt{1 - \xi}}. \tag{17}$$

Damit ist die alte Massenformel (1) erneut erwiesen. Dieses Ergebnis ist aber augenscheinlich alles andere als Relativismus. Denn die Wurzel im Nenner von (17) entsteht auf völlig anderem Wege als in der speziellen Relativitätstheorie oder richtiger der Lorentztransformation. Es ist der reine Zufall, daß in beiden Fällen dieselbe Funktion erscheint. In der Lorentztransformation entsteht sie durch die zwangsweise [3]) Herbeiführung der Invarianz der Kugelwellengleichung in bezug auf geradlinig und gleichförmig gegeneinander bewegte Koordinatensysteme. Hier dagegen entspringt sie der Keplerbewegung als Folge davon, daß in (16) die rechte Seite den Faktor 2 und ein negatives Vorzeichen hat. Sie ist also hier geradezu eine Folgeerscheinung der alten klassischen Mechanik, die durch die Lorentztransformation und deren Weiterspinnung zur Auflösung gebracht werden sollte.

[1]) T die kinetische Energie für die Masseneinheit, V die potentielle Energie; h die Integrationskonstante, die für geschlossene Bahnen $= -\frac{k^2}{2a}$, für die Parabel $= 0$, für die Hyperbel positiv ist.

[2]) Daraus erklärt sich auch die Schlußbemerkung ZS. f. Phys. **35**, 21, 1925.

[3]) Siehe H. A. Lorentz, Das Relativitätsprinzip, S. 9, 1914.

Da nun (15) die strenge Differentialgleichung ist, (16) dagegen nur eine Näherung, so ist auch (17) nur eine Näherung, wenn auch wegen der Kleinheit von ϱ eine vortreffliche. Für weitere Näherung ist es am bequemsten, eine Reihenentwicklung

$$f = f(\xi) = 1 + b_1 \xi + b_2 \xi^2 + b_3 \xi^3 + \cdots \tag{18}$$

anzusetzen und in (15) einzutragen. Dann gibt bei Vernachlässigung von ϱ^3 die Methode der unbestimmten Koeffizienten leicht:

$$\left.\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{2}(1 + 2\varrho), \qquad b_2 = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\left(1 + \frac{14}{3}\varrho\right), \\ b_3 &= \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{5}{6}\left(1 + \frac{118}{15}\varrho\right), \quad b_4 = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{5}{6}\cdot\frac{7}{8}\left(1 + \frac{242}{21}\varrho\right) \text{usw.} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

was natürlich für $\varrho = 0$ mit (17) identisch ist. Das Gesetz für die Koeffizienten von ϱ ist etwas unübersichtlich. Z. B. ist

$$b_5 = \frac{1}{5}\left[9 b_4\left(\frac{1}{2} + \varrho\right) + 7\varrho b_3 b_1 + 5\varrho b_2 b_2 + 3\varrho b_1 b_3 + \varrho b_4\right]. \tag{20}$$

Bei sehr großen Werten von ξ, für die sehr viele Glieder der Reihe (18) beibehalten werden müssen, werden die Zusatzglieder trotz der Kleinheit von ϱ merklich. Bei sehr großem ξ müßte die Masse rascher zunehmen als der Formel (17) entspricht. Ob damit die Beobachtungen dargestellt werden können, wäre nachzuprüfen. Im Atommodell können sehr große Werte von ξ nicht vorkommen, ohne daß das System instabil wird. Denn wenn bei vorgegebenem V (bei einer speziellen Quantenbahn) T so sehr wächst, daß — in Formel (13) — die Konstante $h = 0$ wird, so müssen an die Stelle von Kreis und Ellipse die Parabel oder Hyperbel treten. Das betreffende Elektron kann also vom Kern nicht mehr festgehalten werden.

§ 4. Für das Sonnensystem, d. h. das Gravitationsfeld ist (8a) bzw. (8b) in (7) einzusetzen und man erhält analog statt (15)

$$\frac{1}{2}\, d\xi + \xi \frac{df}{f} = df. \tag{21}$$

Wünscht man f explizite, so führt wiederum die Methode der unbestimmten Koeffizienten am bequemsten zum Ziele. Statt (19) und (20) werden die Koeffizienten der Reihe (18) auf diese Weise:

$$b_1 = \frac{1}{2}, \quad b_2 = \frac{1}{4}, \quad b_3 = \frac{5}{24}, \quad b_4 = \frac{29}{192} \text{ usw.} \tag{22}$$

Somit ergibt sich die eigentümliche Erscheinung, daß das Gravitationsfeld ein etwas anders geartetes Massengesetz verlangt, als das

Coulombsche Feld. Und deshalb auch ein anderes T. Nun könnte man allerdings in beiden Fällen der kinetischen Energie die Formel (17) aufzwingen und die Restglieder der potentiellen Energie zuschieben. Ein so willkürliches Vorgehen erscheint indes kaum empfehlenswert.

Die Differentialgleichung (21) läßt sich aber auch geschlossen integrieren und liefert nach bekannter Weise

$$\xi = \frac{2}{3} f - \frac{\text{Const}}{f^3}. \tag{23}$$

Setzt man hier

$$f = 1 + \eta \tag{24}$$

und bedenkt, daß ξ und η gleichzeitig die Null als Grenze erreichen, so wird $\text{Const} = \frac{2}{3}$ und aus (23) folgt

$$\frac{1}{2}\xi = \eta - \eta^2 + \frac{4}{3}\eta^3 - \frac{5}{3}\eta^4 + \frac{6}{3}\eta^5 - \cdots \tag{25}$$

Da nun nach (24) $\eta = f - 1$ ist und dieses wegen (14) $= \frac{T}{c^2}$ zu setzen ist, so erhält man statt (25): $\frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2} = \frac{T}{c^2} - \frac{T^2}{c^4} + \frac{4}{3}\frac{T^3}{c^6} - \cdots$ oder

$$v^2 = 2T\left[1 - \frac{T}{c^2} + \frac{4}{3}\left(\frac{T}{c^2}\right)^2 - \frac{5}{3}\left(\frac{T}{c^2}\right)^3 + \cdots\right]. \tag{26}$$

§ 5. Wegen $v^2 = \frac{dr^2}{dt^2} + r^2\frac{dw^2}{dt^2}$ ist zur Ermittlung der Kurvengleichung der Bahn die Elimination von $\frac{dw}{dt}$ nötig. Dies geschieht mit Hilfe des Flächenintegrals (10). Indem man $\frac{1}{r} = u$ setzt, wird so:

$$v^2 = \frac{k^2 p}{f^2}\left(\frac{du^2}{dw^2} + u^2\right) \tag{27}$$

und wegen $f = 1 + \frac{T}{c^2}$ folgt aus (26) und (27) streng[1]) für das Sonnensystem:

$$\frac{du^2}{dw^2} + u^2 = \frac{2}{k^2 p} T\left(1 + \frac{T}{c^2} + \frac{1}{3}\frac{T^2}{c^4}\right). \tag{28}$$

[1]) Man überzeugt sich, daß die höheren Glieder von $\left(\frac{T}{c^2}\right)^3$ an verschwinden.

Dafür kann wegen $T = -V + h = k^2\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{2a}\right) = k^2(u - g)$ geschrieben werden:

$$\frac{du^2}{dw^2} + u^2 = \frac{2}{p}(u - g)\left[1 + \frac{k^2}{c^2}(u - g) + \frac{1}{3}\frac{k^4}{c^4}(u - g)^2\right], \quad (28\,a)$$

worin $g = \frac{1}{2a}$, a die Halbachse der elliptischen Bahn ist. Die Integration von (28 a) führt auf das elliptische Integral

$$w = \int \frac{du}{\sqrt{R}} + \text{Const} \quad \text{mit} \quad R = a_0 + a_1 u + a_2 u^2 + a_3 u^3,$$

worin die Koeffizienten durch (28 a) gegeben sind. Daher läßt sich die Polargleichung der Bahn als Gleichung zwischen r (bzw. u) und einer elliptischen Funktion [1]) von w darstellen. Durch eine einfache Rechnung [2]) erhält man bei Vernachlässigung des sehr kleinen Gliedes mit u^3 zunächst als Koeffizient von u^2:

$$a_2 = -\left[1 - \frac{2}{p}\frac{k^2}{c^2}\left(1 - \frac{k^2}{c^2}g\right)\right]$$

und sodann die Perihelstörung der Ellipse:

$$\Delta\varpi_s = 2\pi\left(\frac{1}{\sqrt{-a_2}} - 1\right) \cong 2\frac{k^2}{c^2}\frac{\pi}{p}, \quad (29)$$

ebenso wie Formel (2).

Für das Atom dagegen ist, falls $\varrho = 0$ genommen wird, was für die Kurvengleichung von sehr geringem Belang ist, wegen (17) an der Stelle des Ausdrucks (23): $\xi = 1 - \frac{1}{f^2}$ oder $v^2 = c^2\left(1 - \frac{1}{f^2}\right)$. Also analog wie oben

$$\frac{du^2}{dw^2} + u^2 = \frac{c^2}{k^2 p}(f^2 - 1) = 2\frac{T}{k^2 p}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{T}{c^2}\right) \quad (30)$$

oder ebenfalls streng (bis auf die Verachlässigung $\varrho = 0$):

$$\frac{du^2}{dw^2} + u^2 = \frac{2}{p}(u - g)\left[1 + \frac{1}{2}\frac{k^2}{c^2}(u - g)\right]. \quad (30\,a)$$

Der Koeffizient von u^2 ist hier:

$$a_2 = -\left(1 - \frac{k^2}{c^2 p}\right) \quad (31)$$

und wenn man

$$\frac{k}{c\sqrt{p}} = \alpha \quad (32)$$

---

[1]) Praktisch ist dies jedoch wertlos, da die elliptischen Funktionen schließlich doch wieder zur Reihenentwicklung zwingen.

[2]) Entsprechend der in ZS. f. Phys. **35**, 18—19, 1925.

setzt, ist die Perizentrumstörung im Atommodell nach der „K. Th. M." streng[1]):

$$\Delta \varpi_a = 2\pi\left(\frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}} - 1\right). \tag{33}$$

Es tritt also wiederum die aus (17) bekannte Funktion $f(x) = \frac{1}{\sqrt{1-x}}$ auf.

§ 6. Es zeigt sich ferner, daß die durch (32) bestimmte Größe α tatsächlich dasselbe α ist, das in der Theorie der Feinstruktur von A. Sommerfeld die ausschlaggebende Rolle spielt. Seine Formel[2]) für α ist nämlich, wenn wir hier (um die Verwechslung mit der Gaußschen Konstante zu verhüten) die „azimutale Quantenzahl" mit ξ bezeichnen, $\xi\gamma = \sqrt{\xi^2 - \left(\alpha\frac{E}{e}\right)^2}$ oder, was dasselbe ist,

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{\alpha^2 E^2}{e^2 \xi^2}}. \tag{34}$$

Aus dem Vergleich des § 1 des 6. Kapitels des Sommerfeldschen Werkes[3]) mit den vorstehenden Ausführungen — vgl. besonders Formel (31) — ergibt sich klar, daß

$$\gamma = \sqrt{-a_3} = \sqrt{1 - \frac{k^2}{c^2 p}} \tag{35}$$

sein muß. Aus (34) und (35) folgt daher für den Wasserstoff, bei dem $E = e$ ist,

$$\alpha = \frac{k}{c\sqrt{p}}\,\xi. \tag{36}$$

Es würde also α die azimutale Quantenzahl enthalten. Da aber nach der Definition, die Herr Sommerfeld seinem α gibt, für die Ellipsenbahn des „Terms 2_1" α dasselbe sein muß wie für die Kreisbahn des „Terms 2_2" und für die erstere $\xi = 1$, für letztere $\xi = 2$ ist, so ist offenbar, wenn a der Halbmesser der genannten Kreisbahn und $p = a(1-e^2)$ der Parameter der genannten Ellipsenbahn ist,

$$\frac{1}{\sqrt{p}} \cdot 1 = \frac{1}{\sqrt{a}} \cdot 2,$$

d. h. es ist $e = \sqrt{\frac{3}{4}}$, wie es ja in der Tat auch nach der Theorie sein soll. Man darf also nach Belieben für α entweder $2\frac{k}{c\sqrt{a}}$ oder $\frac{k}{c\sqrt{p}}$ schreiben oder man hat für die „Terme 2_1 und 2_2" in Formel (36) identisch $\xi = 1$ zu nehmen, sobald unter p ausschließlich der Parameter der Ellipse 2_1 verstanden wird[4]). Die Perizentrumsbewegung dieser

[1]) Zwischen a und $\Delta\varpi$ besteht also eine sehr einfache Beziehung.
[2]) Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, S. 415, Formel (23).
[3]) A. a. O. S. 408—414.
[4]) Der Kreis 2_2 kommt natürlich für Perizentrumsbewegungen nicht in Betracht.

Ellipse ist somit entscheidend für die Aufspaltung der Wasserstofflinien H_α, H_β usw. des sichtbaren Spektrums. Diese Aufspaltung, d. h. Frequenzdifferenz der Komponenten ist, wenn R die Rydbergkonstante ist[1]),

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2}{2^4}, \tag{37}$$

wofür in der Bezeichnung dieses Aufsatzes $\Delta\nu = \frac{R}{2^4}\cdot\frac{R}{c^2 p}$ geschrieben werden kann oder — wegen (33) —, wenn $\Delta\varpi$ die zugehörige Perizentrumsbewegung ist,

$$\Delta\nu = \frac{R}{2^4}\left[1 - \frac{1}{\left(1+\frac{\Delta\varpi}{2\pi}\right)^2}\right] \cong \frac{R}{2^4\pi}\cdot\Delta\varpi. \tag{38}$$

Diese Formel ist bemerkenswert, weil sie eine unmittelbare Beziehung zwischen Aufspaltung und Perizentrumsbewegung enthält. Wäre nun, wie die Allgemeine Relativitätstheorie verlangt [vgl. die obigen Formeln (3), (4) und (5)], $\Delta\varpi$ sechsmal größer als die kinetische Theorie der Masse laut Formel (33) verlangt, so müßte auch $\Delta\nu$ sechsmal größer sein, als die physikalischen Beobachtungen ergeben. Da aber für die genannten Wasserstofflinien jedenfalls[2]) $\Delta\nu$ etwa $0{,}3\,\mathrm{cm}^{-1}$, sicher $< 0{,}4\,\mathrm{cm}^{-1}$, wahrscheinlich $= 0{,}3645\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist, ist ein sechsfacher Wert $\cong 2\,\mathrm{cm}^{-1}$ völlig ausgeschlossen. Mit der Feinstrukturtheorie Sommerfelds ist also die Allgemeine Relativitätstheorie schlechthin unvereinbar, man müßte denn die Werte der Konstanten e, m, h (Ladung bzw. Masse des Elektrons, Plancksches Wirkungsquantum) völlig umändern oder die Quantentheorie aufgeben. Die Behauptung[3]), es mache „keinen merklichen Unterschied in den Größen der Terme aus, ob man auf das Atom die Allgemeine oder die Spezielle Relativitätstheorie anwende", ist deshalb unrichtig und meine davon beeinflußte Einräumung a. a. O., der Unterschied der Perihelstörung sei durch Beobachtung der Spektrallinien nicht zu fassen, ist natürlich ebenso unzutreffend.

§ 7. Allerdings besitzt die Allgemeine Relativitätstheorie eine Eigenschaft, durch die sie auch mit der kinetischen Theorie der Masse und mit der Sommerfeldschen Feinstrukturtheorie in Einklang gebracht werden kann, nämlich die Vieldeutigkeit ihres Linienelements ds und ihrer Perihelformel. Ich habe auf Grund einer etwas weitläufigen

[1]) A. a. O. S. 427, Formel (7).
[2]) A. Sommerfeld, a. a. O. S. 428, 429.
[3]) Vgl. v. Gleich zur Frage der relativistischen Keplerbewegung, ZS. f. Phys. **35**, 8, vgl. v. Laue, Ann. d. Phys. **66**, 284, 1921.

Rechnung[1]) den völlig einwandfreien Nachweis geführt, daß die Perihelformel der Allgemeinen Relativitätstheorie sich schließlich auf den einfachen Ausdruck

$$\Delta \varpi_e = 2 \frac{k^2}{c^2} \frac{\pi}{p} (\beta + 2) \tag{39}$$

bringen läßt, worin β eine absolut willkürliche Konstante darstellt. Zu dieser Formel gehört als „Lösung der Einsteinschen Feldgleichungen" das Linienelement

$$ds^2 = -e^{\lambda} dr^2 - e^{\mu} (r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \, dw^2) + e^{\nu} dx_4^2, \tag{40}$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen, x_4 die Zeitkoordinate ist und worin

$$\lambda = -\nu = 2 \frac{k^2}{c^2 r} = -2 \frac{V}{c^2},$$

$$\mu = 2\beta \cdot \frac{k^2}{c^2 r} = -2\beta \frac{V}{c^2}$$

(V die potentielle Energie) ist.

Mit $\beta = 1$ erhält man die Perihelformel von Einstein, Schwarzschild und De Sitter, nämlich $i = 6$ in der Formel (5). Mit $\beta = 0$ könnte man 28″ säkulare Perihelbewegung des Merkur darstellen: $i = 4$ in Formel (5). Die kinetische Theorie der Masse verlangt für das Gravitationsfeld $\beta = -1$, für das Coulombsche Feld $\beta = -\frac{3}{2}$, wie man sofort aus (39) ablesen kann[2]). Das differentialgeometrische Schema der Allgemeinen Relativitätstheorie genügt daher der Feinstrukturtheorie dann und nur dann, wenn das Linienelement der Einsteinschen Theorie entgegen der bisherigen Interpretation derselben mit

$$ds^2 = -e^{\frac{\alpha}{r}} dr^2 - e^{-\frac{3}{2}\frac{\alpha}{r}} (r^2 d\vartheta^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \, dw^2) + e^{-\frac{\alpha}{r}} dx_4^2$$

angesetzt wird, worin α die Einsteinsche Bedeutung $= 2\frac{k^2}{c^2}$ hat. Eine Stütze der Einsteinschen Theorie ist dies aber keineswegs. Vielmehr ergibt sich zusammenfassend:

Die kinetische Theorie der Masse mit den kleinen Modifikationen des vorstehenden Aufsatzes genügt nicht nur den physikalischen Beobachtungen der Feinstruktur, sondern erweist sich überdies als eine zwingende Folge der klassischen Mechanik und des exakten Newtonschen Gravitationsgesetzes, sobald nur das einstige Axiom von der Konstanz der Masse überhaupt aufgegeben wird.

Ludwigsburg, den 28. Januar 1926.

---

[1]) Astr. Nachr. Nr. 5424, S. 387 ff., 1926.

[2]) Mit $\beta = -2$ steht das Perihel still.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über die Messung der Permeabilität und Hysteresis ferromagnetischer Stoffe bei Hochfrequenz und die Grundgleichungen für ferromagnetische Stoffe.

Von W. Jaeger und W. Meissner in Charlottenburg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 1. Februar 1926.)

1. Messung der Permeabilität. Um die Abhängigkeit der Permeabilität von der Frequenz zu bestimmen, ist von verschiedenen Beobachtern der Weg eingeschlagen worden, den Widerstand von ferromagnetischen Drähten, für die sich der Skineffekt berechnen läßt, experimentell zu bestimmen. R. Gans und Loyarte [1]) ermittelten den Widerstand aus dem beobachteten logarithmischen Dekrement eines Schwingungskreises, Arkadiew [2]) und Kartschagin [3]) benutzten eine Lechersche Anordnung und berechneten den Widerstand aus der Intensitätsabnahme der elektrischen Wellen längs dieser Drähte. G. Wuckel [4]) hat die Messung an Lecherschen Drähten dadurch wesentlich verbessert und vereinfacht, daß er durch eine über die Drähte gelegte Brücke von passendem induktiven Widerstand die Anordnung auf ein System unendlich langer Drähte zurückführte, bei dem keine Wellen mehr auftreten und der Widerstand aus der Abnahme der Stromintensität längs der Drähte zu berechnen ist. Doch hat er nur die Methode ausgearbeitet, ferromagnetische Drähte aber nicht untersucht.

Alle diese Methoden sind recht umständlich und zum Teil auch nicht genau genug; man erhält den Widerstand nur indirekt aus anderen beobachteten Größen.

Es bietet sich indes eine sehr einfache Methode, den Widerstand von Drähten bis zu sehr hohen Frequenzen zuverlässig direkt zu messen, nämlich die Messung in der Wheatstoneschen Brücke. Diese Methode

---

[1]) R. Gans und Loyarte, Ann. d. Phys. **64**, 209, 1921.
[2]) Arkadiew, ebenda **58**, 105, 1919.
[3]) Kartschagin, ebenda **67**, 325, 1922.
[4]) G. Wuckel, ebenda **73**, 427, 1924.

ist merkwürdigerweise noch niemals zu dem vorliegenden Zwecke benutzt worden. Wir beabsichtigten schon seit längerer Zeit, auf diese Weise die Permeabilität von ferromagnetischen Drähten bis zu sehr hohen Frequenzen zu messen, doch wurden wir bis jetzt durch andere Arbeiten und Mangel an Hilfskräften verhindert, unsere Absicht auszuführen, und werden auch voraussichtlich nicht in absehbarer Zeit dazu kommen. Deshalb wollten wir nicht versäumen, auf diesen einfachen Weg wenigstens hinzuweisen.

Vor mehreren Jahren ist bereits die Wheatstonesche Brücke von Jaeger und v. Steinwehr[1]) bei hohen Frequenzen in der Weise modifiziert worden, daß im Galvanometerkreis ein Detektor mit Gleichstrominstrument zur Messung eingeschaltet wurde. Später wurde von Giebe und Goens[2]) die Brücke mit Erfolg in derselben Weise bei Hochfrequenz benutzt, um den Widerstand von Schwingungskreisen direkt zu ermitteln. Es ist also keine Frage, daß die Messung des Widerstandes von Drähten bei Hochfrequenz zwecks Ermittlung des Einflusses der Permeabilität ebenfalls leicht in dieser Weise zu bewerkstelligen ist.

2. Aufnahme der Hysteresiskurve. Von besonderem Interesse ist es auch, bei hohen Frequenzen, wie sie in der drahtlosen Telegraphie vorkommen, die Hysteresiskurve der ferromagnetischen Substanzen zu ermitteln. Bei Benutzung von sinusförmigem Strom zur Erregung des Magnetfeldes erhält man bei ferromagnetischen Substanzen für die in einer auf die Substanz aufgebrachten Wicklung induzierte EMK im allgemeinen eine verzerrte Kurve. Fassbender[3]) hat für Heuslersche Legierungen solche Kurven mit der Braunschen Röhre aufgenommen. Doch überwiegt bei diesen Kurven die Grundschwingung in so erheblichem Maße, daß die Oberschwingungen, welche die Verzerrung der Kurve darstellen, nur sehr ungenau zu ermitteln sind. Man würde diese Oberschwingungen aber ganz absondern und für sich allein aufnehmen können, wenn man vorher die Grundschwingung mit einer Siebkette aussondert, so daß die Lissajousschen Figuren die Oberschwingungen allein enthalten.

3. Berechnung der Permeabilität. Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei der Ableitung der Gleichungen für die Berechnung

---

[1]) W. Jaeger und H. von Steinwehr, ZS. f. Instrkde. **42**, 78, 1922.

[2]) E. Giebe und E. Goens, ebenda **45**, 187 unten, 1925. Diese Meßmethode hatten wir auch schon längere Zeit geplant, kamen aber nicht zur Ausführung.

[3]) H. Fassbender, Arch. f. Elektrotechn. **2**, 475—489, 1914.

des Skineffektes unter Berücksichtigung der Permeabilität diese Größe als konstant angenommen wird, was aber für ferromagnetische Körper nicht zutrifft. Bei der Benutzung dieser Gleichungen erhält man daher einen nicht definierten Mittelwert der Permeabilität. Auch ist es fraglich, ob man die zweite Maxwellsche Gleichung ohne weiteres für ferromagnetische Körper anwenden darf. Hierauf sei im folgenden noch etwas näher eingegangen.

4. Grundgleichungen. Die Erscheinungen der magnetischen Hysteresis sind in den Maxwellschen Gleichungen nicht berücksichtigt und lasssen sich daher in ihrem Rahmen nicht ohne weiteres behandeln[1]). Zwar ist der Versuch gemacht worden[2]), wenigstens einen Teil der Hysteresiserscheinungen in die Maxwellschen Gleichungen mit aufzunehmen, indem bei der Aufstellung der Beziehung zwischen Feldstärke und Induktion die Vererbung berücksichtigt wird, während von der durch die Hysteresis erzeugten Wärme zunächst nicht die Rede ist. Bei diesem Verfahren wird aber etwas in die Maxwellschen Gleichungen hineingetragen, woran bei ihrer Aufstellung nicht gedacht war, und es fragt sich, ob dies nicht zu Widersprüchen mit anderen Fundamentalgesetzen führt.

Man kann nun einen anderen Weg gehen, nämlich die bestbegründeten Gesetze als Ausgangspunkt nehmen und sehen, was bei Berücksichtigung der Hysteresiserscheinungen aus den elektromagnetischen Gleichungen wird.

Im Verfolg dieses Gedankens werde für die elektromagnetische Energie im Volumelement $d\tau$ bei Zugrundelegung des Gaußschen Maßsystems gesetzt:

$$d\tau\left(\frac{\varepsilon}{8\pi}\,\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{M}\right), \tag{1}$$

wobei $\mathfrak{E}$ die elektrische Feldstärke und $\mathfrak{M}$ die magnetische Energie der Volumeinheit ist. Die Dielektrizitätskonstante ε werde als konstant angesehen, also dielektrische Nachwirkung und dergleichen ausgeschlossen, während $\mathfrak{M}$ von der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$, dem Material und der Vorgeschichte in komplizierter, zunächst unbekannter Weise abhängen soll.

---

[1]) Siehe z. B. E. Cohn, Das elektromagnetische Feld. Leipzig 1900.

[2]) Siehe z. B. V. Volterra, Drei Vorlesungen über neuere Fortschritte der Physik, 3. Vorlesung, Arch. f. Math. u. Phys. **22**, 171, 1914, als Monographie. Leipzig, Teubner, 1914. Volterra nimmt außerdem das Superpositionsprinzip als gültig an, das Cohn gerade bei ferromagnetischen Erscheinungen ausdrücklich verpönt.

Zweitens werde zunächst als richtig angesehen der Poyntingsche Satz, gegen den Widersprüche bis jetzt wohl nirgends aufgetreten sind. Nach ihm ist die Energieströmung aus $d\tau$ heraus in der Zeit dt:

$$dt\,d\tau\,\mathrm{div}\,\mathfrak{S}, \quad \mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}[\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]. \tag{2}$$

Drittens sei die Wärmeentwicklung in $d\tau$ in der Zeit dt:

$$dt\,d\tau\,(k\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{W}), \tag{3}$$

wobei die elektrische Leitfähigkeit k als konstant angesehen werden soll. $\mathfrak{W}$ ist die „differentiale Hysteresiswärme“ pro Zeit- und Volumeinheit, ein Begriff, mit dem bisher zwar nicht operiert worden ist, der aber ohne weiteres verständlich sein dürfte; es ist klar, daß, falls überhaupt Hysteresiswärme auftritt, bei jeder auftretenden Änderung der Magnetisierung der Substanz unabhängig von dem Sinne der Änderung Wärme entwickelt werden muß. Es muß also stets $\mathfrak{W} \geqq 0$ sein[1]). Im übrigen hängt $\mathfrak{W}$ in zunächst unbekannter Weise von der Änderung der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ und von $\mathfrak{M}$ ab.

Nach dem Energieprinzip muß die Summe von (2) und (3) und der Änderung von (1) Null sein:

$$\frac{\varepsilon}{4\pi}\,\mathfrak{E}\dot{\mathfrak{E}} + \dot{\mathfrak{M}} + \mathrm{div}\,\mathfrak{S} + k\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{W} = 0. \tag{4}$$

Weiter werde nun die erste der Maxwellschen Gleichungen, in der $\mathfrak{M}$ nicht vorkommt, als richtig angesehen, wogegen bei Ausschluß dielektrischer Nachwirkung keine Bedenken vorhanden sein dürften. Dann ist

$$\varepsilon\dot{\mathfrak{E}} - c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{H} + 4\pi k\mathfrak{E} = 0. \tag{5}$$

Aus (4) und (5) folgt, wenn man berücksichtigt, daß

$$\mathrm{div}\,\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}(\mathfrak{H}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E} - \mathfrak{E}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{H})$$

ist, als zweite elektromagnetische Grundgleichung:

$$4\pi\dot{\mathfrak{M}} + c\mathfrak{H}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E} + 4\pi\mathfrak{W} = 0. \tag{6}$$

Man kann daran denken, daß die zweite Maxwellsche Gleichung in der bei variabler Permeabilität μ üblichen Form ($\mathfrak{B}$ = Induktion):

$$\dot{\mathfrak{B}} + c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E} = 0, \tag{6a}$$

[1]) Von der Wärmetönung, die in Übereinstimmung mit dem zweiten Hauptsatz auch bei isothermer Zustandsänderung auftritt, falls die Suszeptibilität von der Temperatur abhängig ist, sei ganz abgesehen. Überhaupt werde der Einfluß der Temperatur hier nicht betrachtet.

und Gleichung (6) sich nicht zu widersprechen, sondern nur zu ergänzen brauchten, daß also beide gleichzeitig bestehen könnten.

Es folgt aber aus (6) und (6a) sowie aus der Bedingung, daß $\mathfrak{B} \geqq 0$ sein muß,

$$\mathfrak{H}\dot{\mathfrak{B}} \geqq 4\pi\dot{\mathfrak{M}}. \tag{7}$$

Dies ist aber allgemein nicht erfüllt; denn für $\mathfrak{H} = 0$ und positive Remanenz $\mathfrak{B}_0$ wird $\mathfrak{H}\dot{\mathfrak{B}} = 0$, während $\dot{\mathfrak{M}}$ bei wachsendem $\mathfrak{H}$ offenbar größer als Null ist, da sowohl $\mathfrak{H}$ wie $\mathfrak{B}$ wächst.

Man wird also folgern müssen, daß (6a) und (6) allgemein nicht miteinander verträglich sind, daß also entweder (6a) für ferromagnetische Körper mit Remanenz, variablem μ und

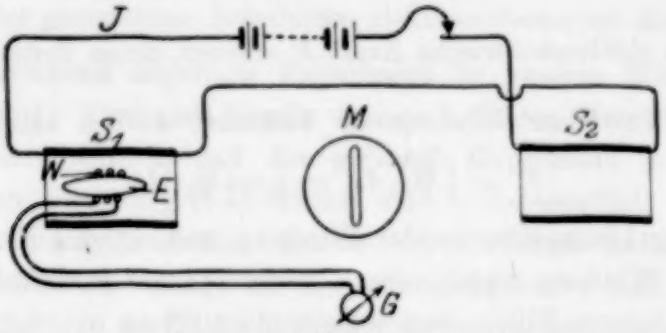


Fig. 1.

Hysteresis keine allgemeine Gültigkeit hat, oder daß die (6) zugrunde liegenden Sätze, besonders der Poyntingsche Satz, nicht allgemein anwendbar sind.

Ob (6a) bei ferromagnetischen Substanzen versagt, ist natürlich der Prüfung durch das Experiment zugänglich.

Eine solche Prüfung, zu der wir selbst leider in absehbarer Zeit nicht kommen werden, könnte z. B. in folgender Weise ausgeführt werden [1]).

Zwischen zwei Spulen S_1 und S_2 (Fig. 1), die in entgegengesetzter Richtung vom selben Strom J durchflossen sind, ist das Magnetometer M in der üblichen Weise so aufgestellt, daß es durch die magnetische Wirkungen beider Spulen zusammen keine Ablenkung erfährt. In die Spule S_1 wird das eiserne Ellipsoid E eingeführt. Es trägt eine Wicklung W, deren Enden zum ballistischen Galvanometer G führen.

[1]) Auf diese Art der Prüfung wurde ich durch Herrn v. Laue hingewiesen, mit dem ich in der Reichsanstalt die allgemeinen, im letzten Teil der Arbeit behandelten Fragen durchsprechen konnte, und dem ich auch hier vielmals danken möchte. W. Meissner.

Besitzt das Ellipsoid bei geöffnetem Strom J anfänglich ein mit dem Magnetometer gemessenes Moment M_0, also, wenn V sein Volumen ist, die Magnetisierung M_0/V, so ist die anfängliche Induktion im Ellipsoid

$$\mathfrak{B}_0 = 4\pi M_0/V + \mathfrak{H}_0 = 4\pi M_0/V\,(1-g), \tag{8}$$

wenn g der für das Ellipsoid bekannte Entmagnetisierungsfaktor ist.

Steigert man nunmehr das äußere Feld durch Schließen des Stromes J von Null auf den Wert $\mathfrak{H}_{a,1}$, so wird die Induktion im Ellipsoid

$$\mathfrak{B}_1 = 4\pi M_1/V + \mathfrak{H}_1 = 4\pi M_1/V\,(1-g) + \mathfrak{H}_{a,1}, \tag{9}$$

wobei das nun vorhandene Moment M_1 des Ellipsoids mit dem Magnetometer gemessen werden kann.

Beim Einschalten des Stromes J wird gleichzeitig in der Windung W (Fig. 1) eine elektromotorische Kraft E erzeugt, deren Zeitintegral $\int_0^1 E\,dt$ mit dem ballistischen Galvanometer bestimmt werden kann. Dabei ist

$$E = \int \mathfrak{E}_\lambda \,.\, d\lambda = \int \operatorname{rot} \mathfrak{E}_z \,.\, df, \tag{10}$$

wenn $d\lambda$ das Längenelement der Windung und df das Flächenelement des von der Windung umschlossenen, senkrecht zur Rotationsachse z des Ellipsoids gelegenen Ellipsoidquerschnitts f ist. Nach (6 a) müßte nun sein:

$$f(\mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_0) = -c\int_0^1 E\,dt,$$

während man in Wirklichkeit etwa finden wird:

$$f(\mathfrak{B}_1 - \mathfrak{B}_0) = -c\int_0^1 E\,dt + c\,\psi. \tag{11}$$

Indem man den Versuch für verschiedene Anfangswerte des äußeren Feldes $\mathfrak{H}_a$ durchführt und auch die Endwerte $\mathfrak{H}_{a,1}$ variiert, kann man den Wert von ψ für verschiedene Gebiete der Magnetisierungskurve bestimmen und so feststellen, wo Gleichung (6 a) erfüllt ist und wo sie versagt.

Für die differentiale Hysteresiswärme $\mathfrak{W}$ folgt aus (11) und (6) für den betrachteten Fall des Ellipsoids bei langsamer Magnetisierung, so daß Hautwirkungen zu vernachlässigen sind,

$$4\pi\mathfrak{W} = \mathfrak{H}\dot{\mathfrak{B}} - \frac{c}{f}\mathfrak{H}\dot{\psi} - 4\pi\dot{\mathfrak{M}}, \tag{12}$$

wobei $\mathfrak{M}$ eine noch unbekannte Funktion von $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{B}$ ist.

Für die integrale Hysteresiswärme $\int \mathfrak{W}\,dt$ erhält man aus (12), da für einen vollen Zyklus $\int \dot{\mathfrak{M}}\,dt = 0$ ist,

$$4\pi \int \mathfrak{W}\,.\,dt = \int \mathfrak{H}\left(\dot{\mathfrak{B}} - \frac{c}{f}\,\dot{\psi}\right)dt, \tag{13}$$

oder wegen (11)

$$4\pi \int \mathfrak{W}\,dt = -\frac{c}{f} \int \mathfrak{H} E\,dt. \tag{13a}$$

Ist also $\int \dot{\psi}\,dt$ für einen vollen Zyklus Null, wie es möglich ist, so wird der Ausdruck (13) mit dem Warburgschen identisch.

Die Gleichung (13a) gibt unabhängig davon, ob (6a) richtig oder durch (11) zu ersetzen ist, den richtigen Wert für die integrale Hysteresiswärme aus der gemessenen induzierten elektromotorischen Kraft.

Das vorstehend angeregte Experiment ist unseres Wissens direkt nicht ausgeführt. Aber nach Angabe unseres Kollegen, Herrn Steinhaus, ist es unwahrscheinlich, daß das gedachte Experiment zu einer Abweichung von Gleichung (6a) führen wird. Gelegentlich der bei der Jochmethode an zylindrischen Stäben erforderlichen Reduzierung auf innere Feldstärke (Scherung) der Magnetisierungskurve sind häufig Vergleichungen mit den an Ellipsoiden nach der magnetometrischen Methode erhaltenen Magnetisierungskurven vorgenommen worden. Aus diesen geht hervor, daß die Unterschiede zwischen den so am gleichen Material aufgenommenen Kurven geringer sein müssen als die bei der Jochmethode erforderliche Scherung, die an sich nur gering ist.

Sollte sich weiter bewahrheiten, daß Gleichung (6a) allgemein gilt, so ist, wie schon betont, daran zu denken, daß der Poyntingsche Satz im vorliegenden Falle versagt.

Dies erscheint im Bereich der Möglichkeit, wenn man die Weisssche Theorie des Ferromagnetismus heranzieht. Nach ihr tritt in den einzelnen verschieden orientierten Elementarkristallen der ferromagnetischen Substanzen, ähnlich wie im Pyrrhotinkristall, bei bestimmten Werten der äußeren Feldstärke eine sprunghafte Änderung der Induktion zufolge plötzlichen Umklappens der durch kreisende Elektronen gebildeten Elementarmagnete auf. Ob bei diesen Vorgängen der Poyntingsche Satz noch gültig ist, kann zweifelhaft erscheinen. Auch die Berechnung des durch die Elementarmagnete hervorgerufenen Feldes nach der klassischen Theorie führt nicht zu den von der Weissschen Theorie geforderten Werten.

Sieht man dementsprechend den Poyntingschen Satz im vorliegenden Falle als ungültig an, dagegen (6a) als gültig, so ist der zweite Teil von Gleichung (2) zu streichen, und man erhält aus (1), (2), (3), (5) und (6a) für die Größe der Energieströmung aus dem Volumen $d\tau$ in der Zeit dt an Stelle des Poyntingschen Wertes den Ausdruck:

$$d\tau\, dt\, \mathrm{div}\, \mathfrak{S} = -d\tau\, dt\left(\dot{\mathfrak{M}} + \mathfrak{W} + \frac{c}{4\pi}\mathfrak{E}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{H}\right). \qquad (14)$$

Dabei ist natürlich $d\tau$ als groß gegen die Dimensionen der Elementarmagnete und ihrer Abstände anzusehen.

Für $\mathfrak{W} = 0$ und $\mathfrak{M} = \frac{\mu}{8\pi}\mathfrak{H}^2$, d. h. für paramagnetische Stoffe, geht (14) in den Poyntingschen Ausdruck über.

Die Berechnung von $\mathfrak{W}$ und $\mathfrak{M}$ in Abhängigkeit von $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{B}$ dürfte vielleicht auf Grund der Weissschen und Bohrschen Vorstellungen möglich sein.

Jedenfalls muß man wohl sagen, daß die klassischen elektromagnetischen Grundgesetze in der einen oder anderen Hinsicht abgeändert werden müssen, damit sie den Vorgängen in ferromagnetischen Substanzen gerecht werden.

Berichtigung
zu der Arbeit von J. Kudar: Zur Quantentheorie der Dublettspektren und ihrer anomalen Zeemaneffekte[1]).

Von J. Kudar in Szeged (Ungarn).

In das Manuskript der genannten Note hat sich ein ärgerlicher Fehler eingeschlichen, welcher bei der Korrektur vom Verfasser unbemerkt geblieben ist.

Die Bedingung (8), l. c. S. 892, gilt nämlich nicht nur für $|m|$, sondern auch für $|m-1|$. Also lautet (8) berichtigt:

$$|m-1|,\ |m| \leqq k \quad \text{für das obere Vorzeichen;}$$
$$|m-1|,\ |m| \leqq k-1 \quad \text{für das untere Vorzeichen.}$$

---

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 888, 1926.

Ein Experiment über Kohärenzfähigkeit von Licht.

Von **W. Gerlach** und **A. Landé** in Tübingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1926.)

Das Plancksche Strahlungsgesetz verlangt Interferenz der Lichtquanten innerhalb eines Elementarbündels. Der vorliegende Versuch zeigt dasselbe für Lichtquanten räumlich weit getrennter Elementarbündel.

Im Hinblick auf die eindrucksvollen Versuche von Compton, welche eine völlige Einseitigkeit der emittierten Lichtquanten zu beweisen scheinen, ist es nicht unangebracht, wieder einmal experimentell zu zeigen, daß Licht, welches von einer Lichtquelle nach weit verschiedenen Richtungen ausgesandt wird, zur Interferenz gebracht werden kann. Die im folgenden beschriebenen Versuche sollen dabei der Anforderung „weit verschiedener Emissionsrichtung“ in besonders definierter Form genügen; es werden nämlich Lichtstrahlen zur Interferenz gebracht, die zu verschiedenen „elementaren Strahlenbündeln“ [v. Laue][1]) bzw. zu verschiedenen „elementaren Lichtquantenbündeln“ [Bose][2]) gehören.

Ein Elementarbündel hat folgende anschaulich definierte Größe. Wird Licht des Bereichs $\Delta\nu$ von einer Spaltfläche Δf auf einen Schirm gestrahlt und erzeugt dort ein System von Beugungsstreifen, so gehören zu einem Elementarbündel diejenigen Lichtstrahlen, welche von Δf herkommend ein Beugungsmaximum und die zugehörige dunklere Umgebung bilden, und während der Kohärenzdauer $\Delta t = 1/\Delta\nu$ auf den Schirm fallen. Mathematisch ist das Elementarbündel gegeben durch die Ungleichung

$$\frac{\Delta f}{\lambda^2}\,\Delta\Omega\cos\Theta\,.\,\Delta\nu\,.\,\Delta t \leqq 1, \qquad (1)$$

wenn $\Delta\Omega$ sein räumlicher Öffnungswinkel, Θ der Winkel zwischen Strahlrichtung und Normale von Δf bedeutet. In der Lichtquantentheorie, wo

$$\nu = \frac{\varepsilon}{h}, \quad \text{also} \quad \frac{\Delta\nu}{c\lambda^2} = \frac{\varepsilon^2\,\Delta\varepsilon}{c^3 h^3}$$

gesetzt wird, ist daher das elementare Lichtquantenbündel definiert durch

$$\Delta f\,\frac{\varepsilon^2\,\Delta\varepsilon}{c^2}\,\Delta\Omega\cos\Theta\,.\,\Delta t \leqq h^3. \qquad (2)$$

[1]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **44**, 1197, 1914.
[2]) S. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

Falls die Strahlung nur genügend monochromatisch ist ($\Delta\varepsilon$ genügend klein), wird das Elementarbündel außerordentlich langgestreckt, nämlich entsprechend der Kohärenzlänge bis zu 10^{-8} bis 10^{-7} Lichtsek. lang.

Vom Standpunkt der extremsten Lichtquantenlehre aus ist die Interferenz bisher gar nicht zu verstehen[1]). Aber auch das Plancksche Strahlungsgesetz in seinem Rayleigh-Jeansschen Teilgebiet kommt bereits zu einer Ablehnung der extremen Lichtquantenauffassung[2]). Jedoch schafft hier eine Milderung der Lichtquantentheorie Rat, nämlich die Forderung, daß die Lichtquanten, welche zum gleichen Elementarbündel gehören, ihre Energien nicht additiv zusammensetzen, sondern superponieren[3]), nachdem man ihnen Phasen und Polarisation zugeschrieben hat. Durch diese Zusatzannahme ist aber den Interferenzerscheinungen noch nicht genügt; denn die Teile eines Lichtstrahls können auch dann interferieren, wenn der Lichtstrahl so violett oder so schwach ist, daß er zum Wienschen Spektralbereich gehört. In letzterem Falle sind aber die meisten elementaren Lichtquantenbündel leer, und nur ausnahmsweise führt ein Bündel ein einziges Lichtquant mit sich, und Belegung mit mehreren Lichtquanten ist ganz zu vernachlässigen. Die Interferenzfähigkeit Wienschen Lichtes verlangt also Superposition von Lichtquantenbruchteilen.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sollen die Interferenzfähigkeit noch nach einer anderen Richtung hin verfolgen, nämlich zeigen, daß unter Umständen Teile räumlich verschiedener Elementarbündel interferieren. Im allgemeinen sind ja Teile verschiedener Elementarbündel inkohärent und nur unter besonderen, von der klassischen Wellenoptik vorauszusehenden Umständen ist für sie Kohärenz und somit Interferenz zu erwarten, und die Erfahrung (siehe unten) gibt der Wellenoptik vollkommen recht.

Die Beleuchtung zweier Spalte S_1 und S_2 in einem Schirme S geschehe mit Hilfe eines Vorspalts Δf, welcher auf S_1 und S_2 zwei verschiedene Beugungsmaxima entwirft, so daß also die von Δf nach S_1 gehenden Lichtstrahlen einem anderen Elementarbündel angehören als die von Δf nach S_2 gehenden Strahlen. Das Experiment zeigt nun, entsprechend der klassischen Optik, Interferenzfähigkeit der von S_1 und S_2 weiterlaufenden Strahlen, verlangt also eine Superposition selbst solcher

---

[1]) Über das Versagen der bisherigen Lichtquantentheorien der Interferenz vgl. z. B. Fußnote 2, S. 322 bei A. Landé, ZS. f. Phys. **35**, 317, 1926.

[2]) L. Natanson, Phys. ZS. **12**, 659, 1911.

[3]) A. Landé, ZS. f. Phys. **33**, 571, 1925.

Lichtquanten, welche zu weit getrennten Elementarbündeln $\Delta f - S_1$ und $\Delta f - S_2$ gehören.

Das Experiment wurde folgendermaßen ausgeführt[1]): Licht von einer Zeissschen 5-Amp.-Bogenlampe fällt durch zwei, etwa $^1/_2$ m voneinander entfernte Spalte auf einen Schirm, in manchen Versuchen noch durch ein Filter von Wratten und Wainright monochromatisiert. Der erste Spalt, der Vorspalt, ist etwa 1 mm breit, in Zinkblech geschnitten, der zweite ein mit Mikrometerschraube meßbar verstellbarer Präzisionsspalt bester Ausführung. In wieder $^1/_2$ m Abstand fällt das Licht auf einen Schirm, auf welchem etwa ein halbes Dutzend Newtonscher Spaltinterferenzen auf jeder Seite des Spaltbildes scharf zu sehen war. Nun wurde an Stelle dieses Schirmes ein anderer gebracht, welcher eine Öffnung hatte, vor welche ein Doppelspalt gesetzt werden konnte. Solche Doppelspalte wurden durch Ritzen in sehr dünner Aluminiumfolie ($\sim 10\mu$) hergestellt, sie waren je einige hundertstel Millimeter breit und hatten verschiedene Abstände von der Größenordnung Zehntelmillimeter bis wenige Millimeter.

Die beiden Doppelspalte brachte man zunächst in das direkte Spaltbild. Dann ließ sich mit einer Lupe im Abstand von einigen Dezimetern hinter dem Doppelspalt folgendes beobachten. Das von jedem einzelnen Spalte kommende Licht erzeugt ein weiteres Newtonsches Interferenzsystem, dessen Periode in normaler Weise von der Spaltbreite abhängt. Symmetrisch zu der durch die Normale auf dem Zwischenraum zwischen den beiden Spalten stehenden Ebene überlagern sich die beiden Beugungssysteme. Hier tritt nun ein neues Beugungssystem von sehr scharfen engen Interferenzen auf, dessen Periode nur von dem Abstand der beiden Öffnungsmitten der Doppelspalte abhängt. Dieses System zeigt, daß das Licht von allen Teilen des direkten Spaltbildes kohärent ist, was selbstverständlich ist, nicht nur nach der klassischen Wellenoptik, sondern auch nach der nicht allzu extrem gefaßten Lichtquantentheorie (Kohärenz innerhalb eines Elementarbündels siehe oben).

Bringt man aber den einen Spalt des Doppelspaltes in ein Beugungsbild des primären Interferenzstreifensystems, den anderen in irgend ein anderes, so bleiben die Interferenzen bestehen, ein Beweis dafür, daß alle Beugungsbilder eines Newtonschen Interferenzstreifensystems kohärent sind, ein nach der

[1]) Vielfache und verständnisvolle Hilfe bei der Ausführung hat Herr cand. phys. Vatter geleistet.

klassischen Theorie selbstverständliches, vom Standpunkt der Lichtquanten aber kaum zu verstehendes Resultat.

Zunächst war es auffallend, daß dieses sekundäre Interferenzstreifensystem auch auftrat, wenn die beiden Spalte in zwei Intensitätsminima des primären Streifensystems gebracht wurden. Und dieses System blieb auch bestehen, wenn statt des engen Präzisionsspaltes ein ganz weiter Spalt (oder nur ein Spaltbacken) verwendet wurde. Auch blieb das System ungeändert, wenn der Doppelspalt weit außerhalb der primären Beugungsbilder gestellt wurde. Daß das Experiment dennoch beweisend ist, ergibt sich aus folgendem. Da die Kanten des Spaltes selbst als sekundäre kohärente Lichtquellen wirken, überlagert sich über das primäre Interferenzbild eine allgemeine schwache Lichtintensität, so daß die Intensitätsminima nicht vollständig dunkel sind. Diese überlagerte all

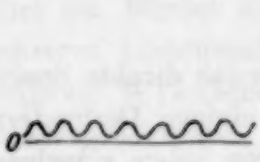


Fig. 1.

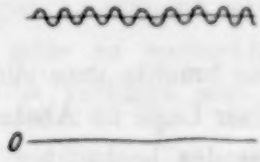


Fig. 2.

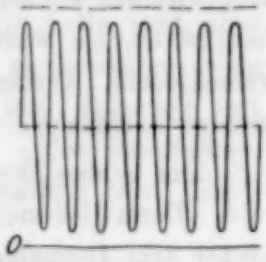


Fig. 3.

gemeine Lichtstrahlung kommt von den Spaltbacken selbst und ist daher in allen ihren Punkten kohärent, nur durch die Phase verschieden. Sie liefert das sekundäre Beugungsbild, wenn der Doppelspalt in zwei Minimis steht (Fig. 1). Bringt man den Spalt in ein Maximum, den andern in ein Minimum des primären Beugungsbildes, so sollte man wieder dasselbe Interferenzsystem nur auf dem von dem Maximum herrührenden helleren Untergrund erwarten (Fig. 2). Statt dessen sieht man aber gleichmäßige Helligkeit, weil auf der großen allgemeinen Helligkeit das feine Streifensystem nicht mehr wahrgenommen wird (Fig. 2, ausgezogene Linien). Liegen aber beide Spalte in — beliebig verschiedenen — primären Beugungsmaximis, so treten wieder scharfe schwarze Interferenzen auf, obwohl die Gesamthelligkeit durch die Wirkung der beiden Maxima nochmals gesteigert ist (Fig. 3). Diese Interferenzen können also nicht die von der allgemeinen Beleuchtung des Doppelspalts herrührenden Beugungsbilder der Fig. 1 sein, sondern nur Streifen, die durch Interferenz der von verschiedenen primären Beugungsbildern ausgehenden Strahlung zustande kommen.

Dieses Ergebnis ist nach dem bekannten Schrödingerschen Versuch[1]) zu erwarten, doch scheinen uns die Versuchsbedingungen bei unserem Experiment noch schärfer definiert zu sein. Das Experiment ist gleichzeitig ein experimenteller Beweis für die Thomas Youngsche Ableitung der geradlinigen Ausbreitung des Lichtes, die gegenüber dem Abbeschen Versuch den Vorteil hat, daß der Einfluß aller an den Rändern von Schirmen auftretenden Beugungseffekte eliminiert worden ist.

Tübingen, Physikal. Institut, Januar 1926.

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **61**, 69, 1920.

Eine neue Formulierung der Quantengesetze für periodische und nicht periodische Vorgänge.

Von **Max Born** in Göttingen und **Norbert Wiener** in Cambridge, Mass.

(Eingegangen am 5. Januar 1926.)

Die Matrizenanalysis versagt in Fällen aperiodischer Bewegungen. Daher wird hier eine neue Darstellung der Quantengesetze gegeben, die auf der Anwendung des allgemeinen Begriffs eines linearen Operators beruht. Es wird gezeigt, daß diese Methode, angewandt auf den Fall des harmonischen Oszillators, das bekannte Ergebnis Heisenbergs liefert, zugleich aber auch für den singulären Fall der geradlinig-gleichförmigen Bewegung anwendbar ist.

Die Darstellung der Quantengesetze durch Matrizen[1]) stößt auf Schwierigkeiten bei nicht periodischen Vorgängen. Bei dem extremen Fall der geradlinig-gleichförmigen Bewegung z. B. wird die Koordinatenmatrix q, da keinerlei Perioden vorhanden sind, kein Element außerhalb der Diagonale $m = n$ haben müssen, was bei kontinuierlichen m, n im eigentlichen Sinne unmöglich ist. Man wird daher den Formalismus der Quantenregeln so zu erweitern suchen, daß er jene singulären Fälle mit umfaßt. Wir wollen im folgenden zeigen, wie das möglich ist, und unsere Ansätze an einigen einfachen Beispielen erläutern.

§ 1. Operator-Rechnung. Schon bei der Behandlung der Störungstheorie hat es sich als vorteilhaft gezeigt, besonders zur Beherrschung von singulären Fällen (Entartungen), die Matrix q als „Operation", nämlich als lineare Transformation einer Variablenreihe $x_1, x_2, \ldots$ aufzufassen:

$$y_m = \sum_n q_{m\,n}\, x_n. \tag{1}$$

Dann erscheint die Matrizen-Multiplikation unmittelbar verständlich als Aufeinanderfolge zweier solcher Operationen.

An Stelle der Transformation einer Reihe von Variablen $x_1, x_2, \ldots$, deren physikalische Bedeutung nicht klar ist, kann man die Transformation von Funktionen der Zeit $x(t)$ setzen, die sich leichter physikalisch interpretieren lassen. Man setze die Reihe

$$x(t) = \sum_n x_n e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t} \tag{2}$$

[1]) Siehe W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925; M. Born und P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925; M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

an; dann bestimmen sich umgekehrt die x_n aus $x(t)$ durch Mittelbildung:

$$x_n = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} x(s) e^{-\frac{2\pi i}{h} W_n s} \, ds. \tag{3}$$

Aus den Größen y_n bilde man entsprechend die Funktion

$$y(t) = \sum_m y_m e^{\frac{2\pi i}{h} W_m t}.$$

Setzt man hier den Ausdruck (1) ein und benutzt dann (3), so erhält man

$$y(t) = \sum_{m\,n} q_{m\,n} \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} x(s) e^{-\frac{2\pi i}{h} W_n s} \, ds \, e^{\frac{2\pi i}{h} W_m t},$$

oder umgeordnet:

$$y(t) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} q(t, s) \, x(s) \, ds, \tag{4}$$

wo

$$q(t, s) = \sum_{m\,n} q_{m\,n} e^{\frac{2\pi i}{h} (W_m t - W_n s)}. \tag{5}$$

Der „Operator“

$$q = \left(\lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} ds \, q(t, s) \ldots \right) \tag{6}$$

verwandelt also die Funktion $x(t)$ in die Funktion $y(t)$; wir schreiben kurz

$$y(t) = q\, x(t).$$

Allerdings wird die Darstellung von $q(t, s)$ durch die Reihe (5) im allgemeinen nicht konvergieren (z. B. nicht im Falle des linearen harmonischen Oszillators, wo die Terme $q_{m,\,m\pm1}$ wie $\sqrt{m}$ wachsen).

Daher sehen wir im folgenden ganz ab von der expliziten Darstellung von $q(t, s)$ durch eine trigonometrische Reihe. Wir lassen also irgendwelche Funktionen $q(t, s)$ als Erzeugende des Operators q zu. Ja, wir wollen noch weiter gehen und uns überhaupt nicht an die Darstellung des Operators durch einen Integral-Mittelwert wie (6) binden, da auch diese Formel versagen kann. Vielmehr definieren wir ganz allgemein:

Ein Operator q ist ein Gesetz, durch das aus einer Funktion $f(t)$ eine andere $g(t)$ erzeugt wird. Der Operator q ist „linear“, wenn

$$q\big(x(t) + y(t)\big) = q\, x(t) + q\, y(t). \tag{7}$$

Hiernach ist z. B. auch die Multiplikation von $x(t)$ mit einer Funktion $f(t)$ ein linearer Operator; wir schreiben diesen $q = (f(t))$ oder, wenn kein Mißverständnis zu befürchten ist, einfach $q = f(t)$. Dieser Operator erzeugt also aus einer Funktion $x(t)$ die Funktion $y(t) = f(t)\,x(t)$. Die Aufeinanderfolge zweier Operationen schreiben wir als Operatorprodukt. So bedeutet der Operator $p\,q$ die sukzessive Anwendung der Operationen q und p auf $x(t)$. Das heißt, $p\big(q\,x(t)\big) = p\,q\,x(t)$. Diese Multiplikation ist natürlich im allgemeinen n i c h t kommutativ.

Der Einheitsoperator 1 läßt eine Funktion $x(t)$ ungeändert.

Jedem Operator läßt sich eine „Matrix" zuordnen. Um die Bedeutung der hierzu nötigen Definition der Matrix im verallgemeinerten Sinne einzusehen, knüpfen wir wieder an die Darstellung eines Operators q mit Hilfe einer erzeugenden Funktion nach Formel (6) an. Wendet man diesen Operator auf die Funktion $x(t) = e^{\frac{2\pi i}{h} W_k t}$ an, so erhält man nach (4)

$$y_k(t) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} \sum_{m,n} q_{m,n} e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m t - W_n s + W_k s)}\, ds$$

$$= \sum_m q_{m\,k} e^{\frac{2\pi i}{h} W_m t}.$$

Also ist wegen $h\,\nu(n\,m) = W_n - W_m$

$$q_k(t) = e^{-\frac{2\pi i}{h} W_k t}\, y_k(t) = \sum_m q_{m\,k} e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_k)t}$$

$$= \sum_m q_{m\,k} e^{2\pi i \nu(m\,k)\,t} \qquad (8)$$

die Summe der Elemente einer Spalte der Koordinatenmatrix. Diese Funktion wird (auch wenn die Matrix $(q_{m\,n})$ hermitisch ist) komplex sein. Gleichwohl wird man $q_k(t)$ in gewissem Sinne als „die zum $k$ten Quantenzustand gehörige Bewegung" auffassen können; es gehören dann eben zu jedem Zustand zwei reelle „Bewegungen", die hier als komplexe Größe zusammengefaßt erscheinen.

Durch harmonische Analyse von $q_k(t)$ erhält man die Elemente der Matrix $(q_{m\,n})$ selbst:

$$q_{n\,k} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} q_k(t)\, e^{-2\pi i \nu(n\,k)\,t}\, dt. \qquad (9)$$

Indem wir diese Regeln verallgemeinern, definieren wir:

Die Operation $e^{-\frac{2\pi i}{h}Wt}q$, angewandt auf die Funktion $e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}$, erzeugt die Funktion

$$q(t, W) = e^{-\frac{2\pi i}{h}Wt} q e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}; \tag{10}$$

diese nennen wir die zum Energiewert W gehörige Spaltensumme der „Matrix", die dem Operator q entspricht. Durch harmonische Analyse von $q(t, W)$ erhält man die „Elemente" der Matrix:

$$q(V, W) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} q(t, W)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(V-W)t}\, dt$$

$$= \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} e^{-\frac{2\pi i}{h}Vt} q e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}\, dt. \tag{11}$$

Die Funktion $q(t, W)$ kann in Fällen existieren, wo die Matrix $q(V, W)$ im eigentlichen Sinne nicht existiert; in diesen Fällen läßt eben $q(t, W)$ keine harmonische Analyse im eigentlichen Sinne zu. Dann kann man aber mit den Methoden der verallgemeinerten harmonischen Analyse doch die elementaren harmonischen Bestandteile herausholen.

Man kann im selben Sinne wie oben sagen, daß $q(t, W)$ die „Bewegung mit der Energie W" darstellt.

Zu den linearen Operatoren gehören auch die Differentiation und Integration:

$$D = \frac{d}{dt}, \qquad I = \int dt.$$

Wir werden hier vor allem mit dem Operator D zu tun haben. Diesen können wir mit irgend einem Operator q zu den Produkten Dq und qD zusammensetzen. Um die Bedeutung dieser Operatoren in der Matrizensprache zu erkennen, nehmen wir für q den durch (5), (6) definierten Operator. Dann geht offenbar $x(t)$ durch Dq über in

$$y(t) = Dqx(t) = \frac{d}{dt}\lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} q(t, s)\, x(s)\, ds$$

$$= \lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}\frac{\partial q(t, s)}{\partial t}\, x(s)\, ds.$$

Dq ist also wieder ein Operator der speziellen Form (6) mit der erzeugenden Funktion

$$\frac{\partial q(t, s)}{\partial t} = \frac{2\pi i}{h}\sum_{m\,n} q_{m\,n}\, W_m\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m t - W_n s)},$$

also mit der Matrix

$$\left(\frac{2\pi i}{h} W_m q_{mn}\right) = \frac{2\pi i}{h} W q,$$

wo W die Diagonalmatrix $(W_n \delta_{mn})$ bedeutet. Durch qD geht $x(t)$ über in

$$z(t) = qDx(t) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} q(t,s) x'(s)\, ds,$$

wo $x'(t)$ die Ableitung von $x(t)$ bedeutet. Durch eine partielle Integration geht daraus unter der Annahme, daß die ins Unendliche rückenden Grenzen keinen Beitrag liefern, der Ausdruck hervor:

$$z(t) = qDx(t) = -\lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} \frac{\partial q(t,s)}{\partial s} x(s)\, ds.$$

qD ist also ebenfalls ein Operator der Form (6) mit der erzeugenden Funktion

$$-\frac{\partial q(t,s)}{\partial s} = \frac{2\pi i}{h} \sum_{mn} q_{mn} e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m t - W_n s)},$$

also mit der Matrix

$$\left(\frac{2\pi i}{h} W_n q_{mn}\right) = \frac{2\pi i}{h} q W.$$

Hieraus geht hervor, daß der Operator D zu der Matrix $\frac{2\pi i}{h} W$ gehört, und daraus folgt weiter, daß der Operator $Dq - qD$ der Matrix

$$\dot{q} = \frac{2\pi i}{h}(Wq - qW)$$

mit den Elementen

$$\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_n) q_{mn} = 2\pi i \nu(m,n) q_{mn};$$

zugeordnet ist; wir werden daher definieren:

Unter der zeitlichen Ableitung $\dot{q}$ eines Operators q verstehen wir den Operator

$$\dot{q} = Dq - qD. \tag{12}$$

Man kann mit dem Operator D rechnen, wie mit jedem anderen, z. B. kann man Potenzen D^2, D^3, ... und daraus Polynome $f(D)$ bilden. Durch Grenzprozesse kann man von hier zu beliebigen Funktionen $f(D)$ aufsteigen, z. B. $\sqrt{D}$, allgemeiner D^n mit beliebigem Exponenten n. Wegen der exakten Begründung dieses Kalküls sei auf spezielle Abhandlungen ver-

wiesen [1]). Hier wird nur von einer Tatsache Gebrauch gemacht: Die Anwendung des Operators D^n auf die Funktion $e^{i\omega t}$ liefert offenbar bei ganzzahligem n $(i\omega)^n e^{i\omega t}$; diese Relation

$$D^n e^{i\omega t} = (i\omega)^n e^{i\omega t}$$

bleibt auch bei beliebigem n richtig; daher gilt für irgend eine Funktion $\varphi(D)$, angewandt auf $e^{i\omega t}$:

$$\varphi(D)\, e^{i\omega t} = \varphi(i\omega)\, e^{i\omega t}. \tag{13}$$

Für die $n$te Ableitung des Produkts zweier Funktionen gilt:

$$D^n\big(u(t)\,v(t)\big) = \sum_{p=0}^{n} \frac{n!}{p!\,(n-p)!}\, u^{(p)}(t)\, v^{(n-p)}(t),$$

wo $v^{(p)}(t) = D^p v(t)$ die $p$te Ableitung bedeutet. Wir führen nun den Operator

$$F(D) = \sum_{n=0,\,1,\,2,\,\ldots} a_n D^n$$

ein, mit endlich vielen (oder auch unendlich vielen) Gliedern; dann ist

$$F^{(p)}(D) = \sum_{n=p,\,p+1,\,\ldots} a_n \frac{n!}{(n-p)!}\, D^{n-p}. \tag{14}$$

Wendet man nun $F(D)$ auf das Produkt $u(t)\,v(t)$ an, so erhält man

$$F(D)\big(u(t)\,v(t)\big) = \sum_{n=0,\,1,\,\ldots} \sum_{p=0}^{n} a_n \frac{n!}{p!\,(n-p)!}\, u^{(p)}(t)\, v^{(n-p)}(t)$$

$$= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!}\, u^{(p)}(t) \sum_{n=p,\,p+1,\,\ldots} a_n \frac{n!}{(n-p)!}\, D^{n-p} v(t),$$

also wegen (14)

$$F(D)\big(u(t)\,v(t)\big) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!}\, u^{(p)}(t)\, F^{(p)}(D)\, v(t).$$

Hier kann man beiderseits $v(t)$ fortlassen und erhält die Operatorgleichung:

$$F(D)\,u(t) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!}\, u^{(p)}(t)\, F^{(p)}(D). \tag{15}$$

Diese Leibnizsche Formel erlaubt, Differentialoperationen und Multiplikationen zu vertauschen.

---

[1]) S. Pincherle, Funktionaloperationen und Gleichungen, Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften, II A, S. 11. N. Wiener, The Operational Calculus, Math. Ann. (Im Erscheinen.)

Wir wollen nun die beiden Operatoren

$$q_1 = u(t)\,F(D), \qquad q_2 = F(D)\,u(-t) \tag{16}$$

ins Auge fassen und ihre Matrizen berechnen, wobei wir der Einfachheit halber über die Funktion $u(t)$ die Annahme machen, daß sie für $t = \pm\infty$ mit sämtlichen Ableitungen verschwindet. Wir führen den Fourier-Koeffizienten von $u(t)$ ein:

$$U(\alpha) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} e^{i\alpha t}u(t)\,dt.$$

Nach (11) ist:

$$q_1(V,W) = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} e^{-\frac{2\pi i}{h}Vt}u(t)\,F(D)\,e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}\,dt$$

$$= \lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} F\Big(\frac{2\pi i}{h}W\Big)e^{\frac{2\pi i}{h}(W-V)t}u(t)\,dt,$$

also

$$q_1(V,W) = F\Big(\frac{2\pi i}{h}W\Big).U\Big(\frac{2\pi}{h}(W-V)\Big). \tag{17}$$

Ferner ist

$$q_2(V,W) = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} e^{-\frac{2\pi i}{h}Vt}F(D)\,u(-t)\,e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}\,dt.$$

Hier wenden wir die Leibnizsche Formel (15) an:

$$q_2(V,W) = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} e^{\frac{2\pi i}{h}(W-V)t}\sum_{p=0}^{\infty}\frac{1}{p!}u^{(p)}(-t)\,F^{(p)}\Big(\frac{2\pi i}{h}W\Big)dt.$$

Die hier auftretenden Integrale der Form

$$\int_{-T}^{T} u^{(p)}(t)\,e^{-\beta t}\,dt, \qquad \beta = \frac{2\pi i}{h}(V-W)$$

verwandeln wir durch Produktintegration in

$$\psi(T) + \beta^p\int_{-T}^{T} e^{-\beta t}u(t)\,dt,$$

wo $\psi(T)$ wegen unserer Annahme über das Verhalten von $u(t)$ im Unendlichen keinen Beitrag zu unserem Limes liefert. Auf Grund dieser Hilfsformel wird also

$$q_2(V, W) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} e^{\frac{2\pi i}{h}(W-V)t} u(-t)\, dt \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} F^{(p)}\left(\frac{2\pi i}{h} W\right)\left(\frac{2\pi i}{h}(V-W)\right)^p.$$

Die hier auftretende Summe ist

$$F\left(\frac{2\pi i}{h} V\right),$$

ferner ist

$$\lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} e^{\frac{2\pi i}{h}(W-V)t} u(-t)\, dt = U\left(\frac{2\pi}{h}(V-W)\right),$$

also wird:

$$q_2(V, W) = F\left(\frac{2\pi i}{h} V\right) \cdot U\left(\frac{2\pi}{h}(V-W)\right). \tag{18}$$

Der Vergleich von (16) und (17) zeigt, daß q_2 die „transponierte" Matrix von q_1 ist:

$$q_1(W, V) = q_2(V, W), \quad \tilde{q}_1 = q_2. \tag{19}$$

Die Bedingung, daß eine Matrix q_1 „hermitisch" ist, lautet:

$$\tilde{q}_1 = q_1^*, \tag{20}$$

wo der Stern den Übergang zur konjugiert-komplexen Größe bedeutet; sie lautet also für den Operator q_1 (16):

$$u(t) F(D) = F^*(D)\, u^*(-t). \tag{21}$$

Allgemeiner hat man für den Operator

$$q = \sum_n u_n(t) F_n(D) \tag{22}$$

die Bedingung des hermitischen Charakters:

$$\sum_n u_n(t) F_n(D) = \sum_n F_n^*(D)\, u_n^*(-t). \tag{23}$$

Wir nennen eine Menge von Funktionen geschlossen bezüglich der Operatoren $q_1, q_2, \ldots q_f$ unter folgenden Bedingungen:

Wenn $\varphi(t)$ zu der Menge gehört, soll auch $q_k \varphi(t)$ dazu gehören; wenn $\varphi_1(t)$ und $\varphi_2(t)$ zu der Menge gehören, soll auch $c_1 \varphi_1(t) + c_2 \varphi_2(t)$ dazu gehören.

Alle Regeln der Matrizenanalysis, z. B. die Definition der Ableitung einer Matrizen- bzw. Operatorenfunktion $f(q)$, bleiben für Operatoren ohne weiteres gültig; wir brauchen darauf nicht weiter einzugehen.

§ 2. Quantenmechanik. Wir stellen eine Koordinate — statt durch eine Matrix — durch einen linearen Operator q dar. Dadurch haben wir den Vorteil, Fälle behandeln zu können, wo die Matrizendarstellung im eigentlichen Sinne (auch als „kontinuierliche" Matrizen) versagt. Der Sinn der Aussage, daß ein Atom durch eine Anzahl „Operatoren" repräsentiert wird, ist wohl darin zu suchen, daß das Atom ein Mechanismus ist, der auffallende Schwingungen umformt nach einem ihm eigentümlichen Gesetz, zusammengefaßt in der Angabe seiner Koordinatenoperatoren.

Zu jeder Koordinate q gehört ein konjugierter Impuls p, ebenfalls ein Operator. Es gilt das Vertauschungsgesetz (Quantenbedingung):

$$p\,q - q\,p = \frac{h}{2\pi i}. \tag{24}$$

Hat man zwei Paare konjugierter Operatoren q_1, p_1 und q_2, p_2, so ist q_1 mit q_2 und p_2, ebenso p_1 mit q_2 und p_2 vertauschbar.

Wir fordern von allen Operatoren q, p:

1. daß sie hermitisch sind,

2. daß die zugehörigen Funktionen eine geschlossene Menge bilden.

Ferner postulieren wir, daß die Gesetze der Mechanik für die Operatoren q, p gültig bleiben; es sollen die kanonischen Gleichungen

$$\dot{q} = \frac{\partial H(p\,q)}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H(p\,q)}{\partial q} \tag{25}$$

für jedes Paar q, p gelten.

Hieraus folgt ohne weiteres der Energiesatz und die Frequenzbedingung, wobei nur statt der Matrizenformel $\dot{q} = \frac{2\pi i}{h}(Wq - qW)$ die Operatorformel (12) $\dot{q} = Dq - qD$ zu gebrauchen ist. Das Ergebnis ist, daß der Operator H mit dem Operator $\frac{h}{2\pi i}D$ idenstisch ist (bis auf eine willkürliche additive Konstante); zu H gehört also die Matrix

$$H(V, W) = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} e^{-\frac{2\pi i}{h}Vt}\,\frac{h}{2\pi i}\,D\,e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}\,dt$$

$$= W \lim_{T\to\infty} \frac{1}{2T}\int_{-T}^{T} e^{\frac{2\pi i}{h}(W-V)t}\,dt$$

$$= \begin{cases} 0 \text{ für } V \neq W, \\ W \text{ für } V = W. \end{cases}$$

Weiter gelten die Sätze über kanonische Transformationen, die Hamilton-Jacobische Gleichung, die Störungstheorie genau wie bei Matrizen. Man kann dabei die Fälle, wo die Hamiltonsche Funktion die Zeit explizit enthält, ohne weiteres mitbehandeln, indem man in $H(t, p_1, q_1, \cdots, p_f, q_f)$ die Zeit $t = q_0$ als Koordinate und einen zugehörigen Impuls p_0 einführt und dann mit der neuen Hamiltonschen Funktion

$$H^* = H(q_0, p_1, q_1, \cdots, p_f, q_f) + p_0 \tag{26}$$

operiert.

Wir wollen aber auf diese Dinge nicht näher eingehen, sondern die Handlichkeit unserer Methode an zwei Beispielen erproben. Dazu wählen wir zwei extreme Fälle: zuerst den Fall des harmonischen Oszillators, um zu zeigen, wie unser Formalismus hier zwangsläufig zur Matrizendarstellung und zu den bekannten Ergebnissen Heisenbergs führt; zweitens den Fall der geradlinig-gleichförmigen Bewegung, der durch Matrizen nicht direkt faßbar ist.

§ 3. Der harmonische Oszillator. Die Differentialgleichung

$$\ddot{q} + \omega_0^2 q = 0 \tag{27}$$

hat die Lösung

$$q = e^{i\omega_0 t}\varphi_1(D) + e^{-i\omega_0 t}\varphi_2(D), \tag{28}$$

wie aus der Relation

$$\dot{q} = Dq - qD = i\omega_0\{e^{i\omega_0 t}\varphi_1(D) - e^{-i\omega_0 t}\varphi_2(D)\}$$

hervorgeht.

Der transponierte Operator von q ist nach (16):

$$\tilde{q} = \varphi_1(D)e^{-i\omega_0 t} + \varphi_2(D)e^{i\omega_0 t} \tag{29}$$

und liefert nach der Formel von Leibniz (14):

$$\tilde{q} = e^{-i\omega_0 t}\sum_{p=0}^{\infty}\frac{1}{p!}(-i\omega_0)^p\varphi_1^{(p)}(D) + e^{i\omega_0 t}\sum_{p=0}^{\infty}\frac{1}{p!}(i\omega_0)^p\varphi_2^{(p)}(D)$$
$$= e^{-i\omega_0 t}\varphi_1(D - i\omega_0) + e^{i\omega_0 t}\varphi_2(D + i\omega_0).$$

Die Bedingung (23), daß q hermitisch ist, liefert also

$$\varphi_2^*(D + i\omega_0) = \varphi_1(D). \tag{30}$$

Die Quantenbedingung (24) gibt in ähnlicher Weise mit $p = \mu\dot{q}$:

$$\frac{h}{2\pi i\mu} = 2i\omega_0\{e^{i\omega_0 t}\varphi_1(D)e^{-i\omega_0 t}\varphi_2(D) - e^{-i\omega_0 t}\varphi_2(D)e^{i\omega_0 t}\varphi_1(D)\}$$
$$= 2i\omega_0\left\{\sum_{p=0}^{\infty}\frac{1}{p!}(-i\omega_0)^p\varphi_1^{(p)}(D)\,\varphi_2(D) - \sum_{p=0}^{\infty}\frac{1}{p!}(i\omega_0)^p\varphi_2^{(p)}(D)\,\varphi_1(D)\right\}$$
$$= 2i\omega_0\big(\varphi_1(D - i\omega_0)\,\varphi_2(D) - \varphi_2(D + i\omega_0)\,\varphi_1(D)\big).$$

Unter Benutzung von (30) folgt daraus

$$\frac{h}{4\pi\mu\omega_0} = |\varphi_1(D)|^2 - |\varphi_1(D - i\omega_0)|^2. \tag{31}$$

Dies ist eine Differenzengleichung für den Operator $\varphi_1(D)$. Wir verwandeln sie in eine gewöhnliche Gleichung für φ_1, indem wir sie auf die Funktion $e^{\frac{2\pi i}{h} W t}$ anwenden. Das gibt nach (13):

$$\frac{h}{4\pi\mu\omega_0} = \left|\varphi_1\left(\frac{2\pi i}{h} W\right)\right|^2 - \left|\varphi_1\left(\frac{2\pi i}{h} W - i\omega_0\right)\right|^2. \tag{32}$$

Dazu tritt nach (30):

$$\left|\varphi_2\left(\frac{2\pi i}{h} W + i\omega_0\right)\right|^2 = \left|\varphi_1\left(\frac{2\pi i}{h} W\right)\right|^2. \tag{33}$$

Die Differenzengleichung (32) kann nicht für alle Werte von W erfüllt werden, da dies auf negative Werte von $|\varphi_1|^2$ führen würde. Wir haben also eine Menge von W-Werten auszusuchen; da es auf den Absolutwert von W gar nicht ankommt, so setzen wir den ersten Wert W, für den $\varphi_1\left(\frac{2\pi i}{h} W\right)$ von Null verschieden ist, gleich Null. Dann zeigen die Gleichungen, daß die in Betracht kommenden W-Werte die folgenden sind:

$$W_k = h\frac{\omega_0}{2\pi} k \begin{cases} k = 0, 1, 2, \ldots \text{ für } \varphi_1; \\ k = 1, 2, \ldots \ldots \text{ „ } \varphi_2; \end{cases} \tag{34}$$

man hat am Schlusse zu zeigen, daß die Funktionen, die nur die zugehörigen Frequenzen $\nu(mn) = \frac{1}{h}(W_m - W_n) = \frac{\omega_0}{2\pi}(m-n)$ enthalten, eine geschlossene Menge bilden.

Man erhält

$$\left|\varphi_1\left(\frac{2\pi i}{h} W_k\right)\right|^2 = \left|\varphi_2\left(\frac{2\pi i}{h} W_{k+1}\right)\right|^2 = \frac{h}{4\pi\mu\omega_0}(k+1). \tag{35}$$

Die Theorie bestimmt also nur die Beträge, nicht die Phasen der Funktionen φ_1, φ_2; wir setzen:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= C\sqrt{k+1}\, e^{i\delta_{k+1}}, \\ \varphi_2 &= C\sqrt{k}\quad e^{i\delta_k}, \end{aligned} \qquad C = \sqrt{\frac{h}{4\pi\mu\omega_0}}. \tag{36}$$

Der Operator $\varphi(D)$ ist unstetig, er entspricht einer wirklichen Matrix; wir bilden ihre Spaltensumme nach (10):

$$\left.\begin{aligned} q(W_k, t) &= e^{-\frac{2\pi i}{h} W_k t}\left[e^{i\omega_0 t}\varphi_1\left(\frac{2\pi i}{h} W_k\right)\right. \\ &\qquad \left. + e^{-i\omega_0 t}\varphi_2\left(\frac{2\pi i}{h} W_k\right)\right] e^{\frac{2\pi i}{h} W_k t} \\ &= C\sqrt{k+1}\, e^{i(\omega_0 t + \delta_{k+1})} + C\sqrt{k}\, e^{-i(\omega_0 t + \delta_k)}. \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Die Matrix erhält man nach (11) durch den Mittelwert:

$$q_{kl} = q(W_l, W_k) = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} q(W_k, t)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(W_l - W_k)t}\, dt;$$

setzt man den Wert für $q(W_k, t)$ ein, so erhält man nicht verschwindende Glieder nur für

$$\pm \omega_0 = \frac{2\pi}{h}(W_l - W_k), \quad \text{also} \quad W_l = W_k \pm \frac{h}{2\pi}\omega_0 = \frac{h\omega_0}{2\pi}(k \pm 1),$$

$$l = k \pm 1,$$

und man findet

$$q_{kl} = C\sqrt{k+1}\,\delta_{k+1,l} + C\sqrt{k}\,\delta_{k-1,l}. \tag{38}$$

Damit ist Heisenbergs Ergebnis wiedergefunden und zugleich gezeigt, daß unser Kalkül hier die unstetige Matrix von selbst als einzige Lösung liefert; denn da die Anwendung des Operators q auf $e^{i\omega t}$ nur positive Frequenzen und keine neuen Frequenzen als $\frac{1}{2\pi}(\omega \pm \omega_0)$ liefert, ist die Menge der Funktionen $e^{i n \omega_0}$ geschlossen.

Für die Energiefunktion

$$H = \frac{1}{2\mu} p^2 + \frac{\mu \omega_0^2}{2} q^2$$

findet man in bekannter Weise eine Diagonalmatrix mit den Diagonalelementen

$$H_{kk} = \frac{h\omega_0}{2\pi}\left(k + \frac{1}{2}\right), \quad (k = 0, 1, 2, \ldots) \tag{39}$$

in Übereinstimmung mit den Termwerten (34).

§ 4. Die eindimensionale Trägheitsbewegung. Die Bewegungsgleichung

$$\ddot{q} = 0 \tag{40}$$

hat die Lösung

$$q = t\,\varphi_1(D) + \varphi_2(D); \tag{41}$$

denn die Ableitung hiervon ist

$$\dot{q} = Dq - qD = \varphi_1(D), \tag{42}$$

und die Ableitung hiervon verschwindet.

Die Transponierte ist nach (23):

$$\tilde{q} = \varphi_1(D)t + \varphi_2(D),$$

und man hat mit Hilfe der Leibnizschen Formel (15):

$$\tilde{q} = t\,\varphi_1(D) + \varphi_1'(D) + \varphi_2(D). \tag{43}$$

Die hermitische Bedingung (23) gibt also:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1(D) &= \varphi_1^*(D), \\ \varphi_2(D) &= [\varphi_1'(D) + \varphi_2(D)]^*. \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Die Quantenbedingung (24) lautet hier

$$\frac{h}{2\pi i\mu} = \varphi_1(D)[t\varphi_1(D) + \varphi_2(D)] - [t\varphi_1(D) + \varphi_2(D)]\varphi_1(D)$$

und liefert auf Grund von (15):

$$\frac{h}{2\pi i\mu} = \varphi_1'(D)\varphi_1(D). \tag{45}$$

Wenden wir diesen Operator auf $e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}$ an, so erhalten wir:

$$\frac{h}{2\pi i\mu} = \varphi_1(u)\varphi_1'(u), \quad u = \frac{2\pi i}{h}W.$$

Dies ist eine Differentialgleichung für u, deren Lösung lautet:

$$\varphi_1(u) = \sqrt{\frac{hu}{\pi i\mu}}. \tag{46}$$

Damit ist der Operator $\varphi_1(D)$ bestimmt. $\varphi_2(D)$ findet man aus (44) durch Anwendung auf e^{ut}; aus

$$\varphi_2(u) = \varphi_1^{*\prime}(u) + \varphi_2^*(u)$$

folgt, daß der Imaginärteil von $\varphi_2(u)$ gleich $-\frac{1}{2}\varphi_1'(u)$ ist; folglich wird

$$\varphi_2(u) = \psi(u) - \tfrac{1}{2}\varphi_1'(u),$$

wo $\psi(u)$ reell ist. Setzen wir hier den Wert von φ_1 aus (46) ein, so kommt:

$$\varphi_2(u) = \psi(u) - \frac{1}{4}\sqrt{\frac{h}{\pi i\mu u}}. \tag{47}$$

Demnach wird

$$q = t\sqrt{\frac{hD}{\pi i\mu}} - \frac{1}{4}\sqrt{\frac{h}{\pi i\mu D}} + \psi(D). \tag{48}$$

Wir bilden die Spaltensumme nach (10):

$$q(t, W) = e^{-\frac{2\pi i}{h}Wt}\left(t\sqrt{\frac{hD}{\pi i\mu}} - \frac{1}{4}\sqrt{\frac{h}{\pi i\mu D}} + \psi(D)\right)e^{\frac{2\pi i}{h}Wt}$$

und das wird nach (13):

$$q(t, W) = t\sqrt{\frac{2W}{\mu}} + i\frac{h}{4\pi\sqrt{\mu W}} + \psi\left(\frac{2\pi i W}{h}\right). \tag{49}$$

Ist W groß, so ist $\frac{h}{4\pi\sqrt{\mu W}}$ klein; wir haben also mit wachsender Annäherung die Formel

$$q(t, W) = t\sqrt{\frac{2W}{\mu}} + \psi\left(\frac{2\pi i W}{h}\right).$$

Diese stimmt aber vollständig mit der klassischen Formel für die Trägheitsbewegung überein; denn man hat

$$p(t, W) = \mu\sqrt{\frac{2W}{\mu}}, \qquad W = \frac{p^2}{2\mu}. \tag{50}$$

Jedenfalls stellt der reelle Teil der Spaltensumme wirklich die Bewegung dar.

Die Matrix aber ist entartet, wie man unmittelbar mit Hilfe der Definition (11) erkennt. Die Bewegung enthält eben überhaupt keine periodischen Bestandteile. Gleichwohl ist sie unserer Methode ebenso zugänglich wie die periodischen Bewegungen.

Unsere Darstellung nähert sich der klassischen Theorie so weit, als es mit den Grundlagen der Quantentheorie vereinbar zu sein scheint.

Der Potentialverlauf in der Umgebung eines dünnen Drahtes.

(Zugleich Bemerkung zu einer Arbeit von Herrn A. Güntherschulze.)

Von **H. Busch** in Jena.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1926.)

Man begegnet vielfach der irrigen Ansicht, daß bei einem Zylinderkondensator, dessen innerer Leiter aus einem sehr dünnen Drahte besteht, fast der gesamte Potentialabfall in unmittelbarer Nähe des Drahtes liegt. Dies wird im Folgenden richtiggestellt.

Die elektrische Feldstärke in der Umgebung eines langen (strenggenommen unendlich langen) Drahtes von kreisförmigem Querschnitt (Radius ϱ), der in der Achse eines geerdeten Rohres vom Radius R ausgespannt ist, hat in der Entfernung r von der Achse die Größe

$$\mathfrak{E} = \frac{V_0}{r \ln \frac{R}{\varrho}}, \tag{1}$$

wenn V_0 das Potential des Drahtes ist. Aus ihr folgt die bekannte Tatsache, daß bei sehr dünnen Drähten in unmittelbarer Nähe des Drahtes ($r \approx \varrho$) die Feldstärke außerordentlich viel größer als im übrigen Teile des Rohres (r von der Größenordnung R) ist.

Aus dieser Tatsache wird nun vielfach der Schluß gezogen, „daß bei sehr kleinem ϱ fast der gesamte Potentialabfall zwischen ϱ und R in unmittelbarer Nähe des Drahtes liegt". Dabei wird aber übersehen, daß die durch Integration der Formel (1) folgende Gleichung für den Potentialverlauf

$$V = V_0 \frac{\ln R/r}{\ln R/\varrho} \tag{2}$$

den bekanntlich recht langsam abfallenden Logarithmus enthält, der bewirkt, daß selbst bei sehr dünnen Drähten noch in ziemlich beträchtlichen Entfernungen von dem Drahte ein erheblicher Bruchteil des Potentials V_0 vorhanden ist.

Besonders aufgefallen ist mir diese unrichtige Einschätzung des Potentialverlaufs in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Güntherschulze[1]), in der die Bahnen der von einem Glühdraht zwischen zwei symmetrischen ebenen Anoden ausgehenden Elektronen berechnet werden. Man begegnet

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **34**, 639, 1925.

ihr aber auch auf anderen Gebieten; z. B. entspringt aus ihr die bisweilen anzutreffende irrige Ansicht, daß die Kapazität zweier miteinander verbundener paralleler Freileitungen gegen Erde, falls der gegenseitige Abstand sehr groß gegenüber dem Drahtdurchmesser ist, praktisch gleich der doppelten Kapazität der Einzelleitung sei, während in Wirklichkeit dieser Satz nur gilt, wenn der gegenseitige Abstand groß gegenüber der Leitungshöhe ist[1]).

Es erscheint mir deshalb nützlich, die geschilderten Verhältnisse an dem Zahlenbeispiel zu beleuchten, das Herr Güntherschulze seiner Rechnung zugrunde gelegt hat.

In Fig. 1 zeigt die obere Kurve (I) den wirklichen Potentialverlauf des zylindrischen Feldes für die von Herrn Güntherschulze angenommenen Zahlenwerte: $V_0 = -50$ Volt, $R = 1$ cm, $\varrho = 0{,}05$ mm, also $R/\varrho = 200$. Aus ihr ist ersichtlich, daß in 0,1 cm Entfernung von der Achse, d. h. für $r \approx {}^1/_{10} R$, V erst auf die Hälfte gesunken ist, und daß in der Entfernung 0,5 cm, also $r = {}^1/_2 R$, das Potential immer noch $-6{,}5$ Volt, also 13 Proz. von V_0 beträgt. Die elektrische Feldstärke unmittelbar am Rohr

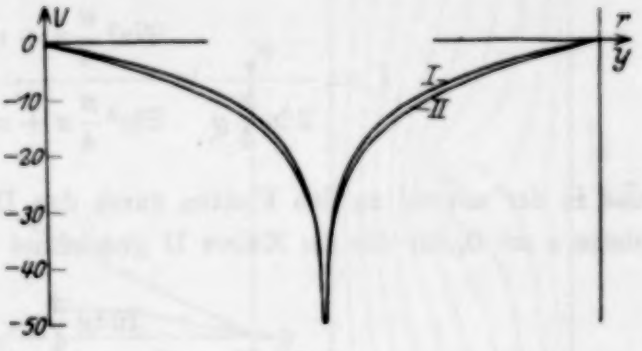


Fig. 1.

[1]) Ist der Drahtradius gleich ϱ, die Höhe über dem Erdboden $= h$, der gegenseitige Abstand gleich a (h und a sehr groß gegen ϱ), so beträgt die Kapazität pro Längeneinheit bei der Einfachleitung

$$C_1 = \frac{1}{2 \ln \frac{2h}{\varrho}},$$

bei der Doppelleitung

$$C_2 = \frac{1}{\left(\ln \frac{2h}{\varrho} + \ln \sqrt{1 + \frac{4h^2}{a^2}}\right)}.$$

Daraus berechnet sich z. B. mit den Zahlenwerten $h = 5$ m, $\varrho = 1$ mm das Verhältnis $q = 2 C_1/C_2$ bei einem gegenseitigen Abstande von

$a = 1$ m zu $q = 1{,}25$,
$a = 2$ m zu $q = 1{,}18$,
$a = 5$ m zu $q = 1{,}09$,
$a = 10$ m zu $q = 1{,}038$.

ist keineswegs gering, sie beträgt nach Gleichung (1) $50/\ln 200 = 9{,}45$ Volt/cm.

Selbst wenn man den Drahtdurchmesser noch 10 mal kleiner wählt, ändert sich das Bild nicht wesentlich, denn in diesem Falle sind die Ordinaten der Kurve nur im Verhältnis $\ln 200/\ln 2000 \approx 0{,}7$ zu verkürzen unter gleichzeitiger Verlängerung der Spitze auf den alten Betrag von -50 Volt.

Kurve II in Fig. 1 zeigt den Potentialverlauf für den Fall (Güntherschulze, l. c., Fig. 1), daß das Rohr R ersetzt wird durch zwei zu beiden Seiten des Drahtes in je 1 cm Abstand parallel zu ihm angeordnete parallele geerdete Platten. Hier ist das Potential gegeben durch den reellen Teil der Funktion $\ln \mathfrak{Tg}(x + i y)$, nämlich

$$V = \frac{V_0}{2 \ln \frac{\pi}{4} \varrho} \ln \frac{\mathfrak{Sin}^2 \frac{\pi}{4} x + \sin^2 \frac{\pi}{4} y}{\mathfrak{Sin}^2 \frac{\pi}{4} x + \cos^2 \frac{\pi}{4} y}, \tag{3}$$

und in der normal zu den Platten durch den Draht gelegten Symmetrieebene $x = 0$, für die die Kurve II gezeichnet ist,

$$V = V_0 \frac{\ln \operatorname{tg} \frac{\pi}{4} y}{\ln \frac{\pi}{4} \varrho}. \tag{4}$$

Die Kurve fällt noch etwas langsamer ab als Kurve I, insbesondere ist die Feldstärke an den Platten jetzt wesentlich, nämlich 1,5 mal (im Grenzfall sehr kleinen Drahtdurchmessers $\frac{\pi}{2}$ mal) größer als vorher an der Rohrwand; sie beträgt 14,2 Volt/cm.

Fig. 2. Kurve (a) stellt den Potentialverlauf dar, wenn über das Feld des Drahtes noch ein homogenes Feld überlagert wird, indem die rechte Platte geerdet, die linke auf $+50$ Volt, der Draht auf -25 Volt geladen wird. Zum Vergleich ist die Kurve (b) eingezeichnet, die nach Güntherschulze (l. c., Fig. 2) den Potentialverlauf darstellen soll. Hier zeigt sich besonders deutlich, zu welchen Trugschlüssen der eingangs gekennzeichnete Irrtum führen kann: Auf der rechten Seite des Drahtes erreicht das Feldpotential nicht, wie nach Kurve (b), den Betrag von nahezu 25 Volt, sondern nicht ganz 5 Volt, und auch in großer Entfernung vom Drahte ist das Feld keineswegs homogen, wie Fig. 3 zeigt, in der

unter den gleichen Voraussetzungen wie bei Fig. 2 die Äquipotentialkurven schematisch gezeichnet sind. Insbesondere liegt fast in der Mitte zwischen Draht und rechter Platte (ungefähr bei $y = 0{,}4$), entsprechend dem Maximum der Kurve *a*, ein Sattelpunkt des Potentials, dort ist also das Feld auch nicht annähernd homogen.

Wenn man daher mit Herrn Güntherschulze die Elektronenbahnen bei dieser Anordnung so berechnet, als ob die Elektronen bereits in sehr kleiner Entfernung vom Drahte die Geschwindigkeit 50 Volt erreichten und von da ab sich in einem praktisch homogenen Felde von 25 Volt/cm bewegten, so weicht man damit sehr wesentlich von der

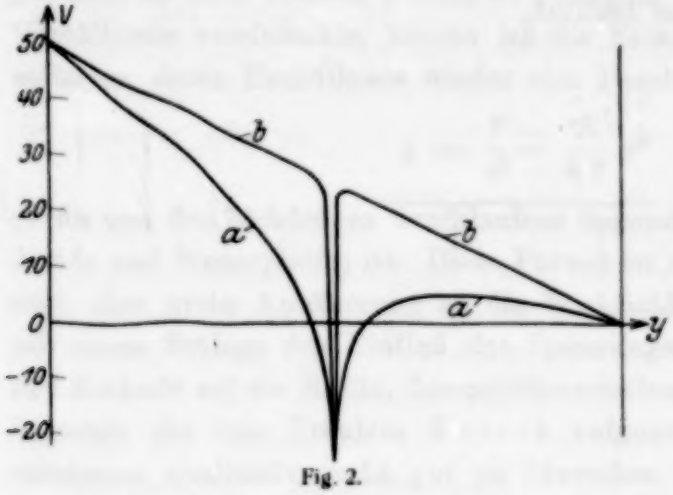


Fig. 2.

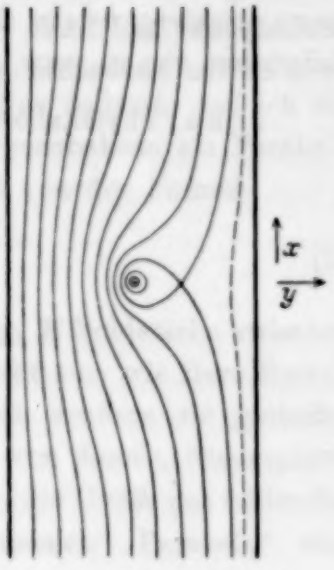


Fig. 3.

Wirklichkeit ab. Immerhin können die so erhaltenen Ergebnisse als eine, wenn auch recht grobe Annäherung angesehen werden. Insbesondere bleibt die Deutung der Formen der von Frl. Katsch[1]) beobachteten leuchtenden Gebilde in einer auf etwa 10^{-4} bis 10^{-5} mm evakuierten Röhre qualitativ insofern bestehen, als

1. die seitliche[2]) Begrenzung offenbar die Einhüllende der Elektronenbahnen ist; nur ist diese Einhüllende im allgemeinen keine Parabel[3]);

[1]) A. Katsch, ZS. f. Phys. **32**, 287, 1925.

[2]) Orientierung der Platten wie in Fig. 3 bei Güntherschulze angenommen.

[3]) In größerer seitlicher Entfernung vom Drahte, etwa von $x = 2$ cm ab, ist, wie Fig. 3 zeigt, das Feld zwar sehr nahe homogen, und infolgedessen sind die einzelnen Elektronenbahnen dort Parabeln. Die Parameter dieser Parabeln sind aber andere, als sich aus den Annahmen von Güntherschulze ergibt, infolgedessen muß auch die Einhüllende eine andere sein.

2. die obere Begrenzung, durch die die Kuppe der „Parabel“ abgeschnitten wird, dadurch bestimmt ist, daß die Geschwindigkeit der Elektronen nicht mehr zur Anregung ausreicht.

Für die obere Begrenzung läßt sich jetzt aber eine streng richtige Aussage machen: denn die Anregungsgrenze muß einer bestimmten Elektronengeschwindigkeit und damit einem bestimmten Potential entsprechen. Die obere Begrenzung der Leuchterscheinung muß daher eine Äquipotentialfläche, ihre zur Beobachtung gelangende Projektion eine Äquipotentialkurve darstellen. So ergibt sich eine ungezwungene Erklärung für die von Frl. Katsch beobachtete „nierenförmige Einsenkung“ der oberen Begrenzung; denn nach Fig. 3 sind rechts vom Sattelpunkt und links vom Draht diese Kurven in der Tat so gekrümmt, wie es den Beobachtungen von Frl. Katsch entspricht.

Jena, Physikalisches Institut.

Erwiderung auf vorstehend abgedruckte Arbeit von Herrn H. Busch: Der Potentialverlauf in der Umgebung eines dünnen Drahtes.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 27. Januar 1926.)

Herr Busch hat von seinem Standpunkt aus vollkommen recht.

Mir lag jedoch daran, in meiner Mitteilung über Elektronenbahnen eine einfache Formel zu geben, die die interessanten von Fräulein Katsch mitgeteilten Erscheinungen leicht zu beurteilen gestattet. Wäre ich dabei von den von Herrn Busch in seinen Fig. 1 bis 3 wiedergegebenen quantitativ korrekten Verhältnissen ausgegangen, so wäre es mir unmöglich gewesen, zu einer solchen Formel zu gelangen. Nur dadurch, daß ich die Verhältnisse vereinfachte, konnte ich die Elektronenbahnen als Parabeln auffassen, deren Umhüllende wieder eine Parabel von der Formel

$$y = \frac{V}{E} - \frac{E}{4V} x^2 \qquad (1)$$

(V die von den Elektronen durchlaufene Spannung, E Feldstärke zwischen Anode und Steuerplatte) ist. Diese Formel ist nicht nur, wie Herr Busch sagt, eine grobe Annäherung an die Wirklichkeit, sondern sie gestattet mit einem Schlage den Einfluß der Spannungen von Anode, Steuerplatte und Kathode auf die Breite, Intensitätsverteilung, die Größe des fehlenden Scheitels der von Fräulein Katsch aufgenommenen „Parabeln" zum mindesten qualitativ recht gut zu übersehen und eine Anzahl weiterer auf den verschiedenen Aufnahmen sichtbarer neuer Erscheinungen zu deuten. Zu diesem Zwecke habe ich sie mitgeteilt. Vielleicht hätte ich besser getan, die benutzte Vereinfachung der Grundlagen noch mehr hervorzuheben und zu betonen, daß die Formel (1) streng nur bei unendlich dünnem Kathodendraht gilt, und daß bei endlichem Kathodendraht die Abweichungen von der Wirklichkeit um so größer sind, je größer die Dicke des Kathodendrahtes im Vergleich zu den übrigen Abmessungen der Anordnung ist.

Andererseits scheint es, als ob der Formel (1) die bei den Untersuchungen von Fräulein Katsch in geringer Anzahl vorhandenen positiven Ionen, die sich um den Glühdraht anreichern, zu Hilfe kommen, indem sie das Feld stärker an den Glühdraht herandrängen, und damit die durch die endliche Dicke des Kathodendrahtes hervorgerufenen Abweichungen zum Teil kompensieren.

Zur Dynamik des Heliumatoms[1]).

Von **Viktor Trkal** in Prag.

(Eingegangen am 30. Januar 1926.)

Es wird versucht, das Problem des Heliumatoms in Analogie zu dem des Wasserstoffatoms für einen „singulären" Fall ($Q_1 =$ konst) (Bedeutung bei He: Summe der Entfernungsquadrate der Elektronen vom Kern ist konstant; bei H: Kreisbahn des Elektrons) zu behandeln. Die Hamiltonsche Funktion des Dreikörperproblems vom He-Typus wird „wasserstoffähnlich" gemacht [Gleichungen (1), (2), (1a)]. Durch das Verschwinden der zeitlichen Änderung der Hamiltonschen Funktion (wegen Energiekonstanz) wird mit Rücksicht auf sieben (von acht) Bewegungsgleichungen der Ansatz des „singulären" Falles $Q_1 =$ konst nahegelegt [Gleichungen (6), (7)]. Es wird gezeigt, daß für diesen Fall die Energie des Heliumatoms $W = -2\pi^2 m e^4 \hat{Z}^2/J_3^2$, wo $\hat{Z}$ eine in Abschnitt IV angegebene Funktion der Quantenzahlen bedeutet. Aus dem Jacobischen Satz über die Mittelwerte der potentiellen und kinetischen Energie für das Coulombsche Feld wird die allgemeine Gestalt der Energiekonstante als Funktion der Wirkungsvariablen abgeleitet [Gleichung (40)]. Es wird als Gegenstück zur Gleichung für die Frequenzen $\nu_k = \frac{\partial W(J)}{\partial J_k}$ eine solche zur Bestimmung der Wirkungsvariablen

$$J_k = \frac{\partial \overline{L(\nu)}}{\partial \nu_k}$$

angegeben.

Die bisherigen Versuche, das Rutherfordsche Modell des Heliumatoms mit Hilfe der klassischen Mechanik und der Prinzipien der Quantentheorie, wie sie Bohr, Sommerfeld und andere formuliert haben, zu bearbeiten, haben keinen Erfolg gehabt.

Born und Heisenberg[2]) gelangen bei der Behandlung des angeregten Heliumatoms, indem sie von der Vorstellung ausgehen, daß ein Heliumion ein zweites Elektron einfängt und daß die Entfernung des letzteren vom Kern immer größer bleibt als die des ersten, zu Widersprüchen mit der Erfahrung. Sie schließen daraus, daß entweder einige der benutzten Quantenbedingungen falsch sein müssen oder aber die Bewegung der Elektronen auch in den stationären Zuständen nicht mehr den Gleichungen der klassischen Mechanik gehorcht.

Es scheint aber, daß, wenn man die obengenannte, sehr wesentliche Beschränkung über die Bahnen der Elektronen fallen läßt, welche Born und Heisenberg durch die Entwicklung eines Teiles der Hamiltonschen Funktion nach Kugelfunktionen einführen, man zu Ergebnissen

---

[1]) Vorgelegt der Böhmischen Akademie „Česká Akademie ved a umění" in Prag in der Sitzung vom 8. Januar 1926.

[2]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **16**, 229, 1923; M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, S. 327 und besonders S. 334, Berlin, J. Springer, 1925.

gelangen kann, deren Widerspruch mit der Erfahrung nicht erwiesen ist, so daß man vorderhand ein Versagen der klassischen Mechanik und der Quantenregeln nicht behaupten kann.

Die Unzulänglichkeit der Behandlung von Fragen des Atombaues mit Hilfe der klassischen Mechanik und der Quantenregeln, wie sie sich darin zeigt, daß es bisher nur gelungen ist, das Wasserstoffatom und seinen Starkeffekt befriedigend zu erklären, sucht Heisenberg[1]) durch Aufstellung einer neuen Quantenmechanik zu beheben. Da diese Quantenmechanik, der offenbar große Bedeutung zukommt, scheinbar noch nicht so entwickelt ist, daß man sie auf das Problem des Heliumatoms anwenden könnte, wird es vielleicht nicht überflüssig sein, im folgenden zu versuchen, dieses Problem in engster Anlehnung an die Lösung des Problems des Wasserstoffatoms (für den Fall von Kreisbahnen) auf Grund der klassischen Mechanik und der bisher angewendeten Quantenregeln zu behandeln, ohne an der Spitze der Überlegungen eine so tiefgreifende Beschränkung einzuführen, wie es Born und Heisenberg tun.

I.

Die Bewegungsgleichungen des mechanisch-elektrostatischen Systems, bestehend aus dem positiv geladenen Kern und den beiden Elektronen, als welches wir uns das Heliumatom denken, lauten

$$\dot{q}_i' = \frac{\partial H}{\partial p_i'}, \quad \dot{p}_i' = -\frac{\partial H}{\partial q_i'}, \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

wo

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_1'^2 + \frac{p_3'^2}{q_1'^2}\right) + \frac{1}{2m}\left(p_2'^2 + \frac{p_4'^2}{q_2'^2}\right) - e^2 Z\left(\frac{1}{q_1'} + \frac{1}{q_2'}\right) +$$

$$+ \frac{e^2}{\sqrt{q_1'^2 + q_2'^2 + 2\,q_1'\,q_2'\,(\cos q_3' \cos q_4' - \lambda' \sin q_3' \sin q_4')}} = W,$$

$$\left(\lambda' = \frac{k^2 - p_3'^2 - p_4'^2}{2\,p_3'\,p_4'}\right),$$

die Hamiltonsche Funktion dieses Problems ist[2]). Die Bedeutung der Koordinaten q_1' und q_2' ist klar: es sind die Entfernungen der Elektronen vom Kern, also wesentlich positive Größen. Die von der Zeit un-

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **109**, 642, 1925. Besonders M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925.

[2]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **16**, 229, 1923; E. T. Whittaker, Analytical Dynamics, 2nd ed. Cambridge, University Press, 1917, §§ 155, 157, 158.

abhängige Größe k ist der Gesamtimpuls des Heliumatoms. Die Hamiltonsche Funktion H ist bekanntlich gleich der Gesamtenergie $W < 0$ des Atoms. $Z = 2$ ist die Kernladungszahl.

Die kanonische Transformation mit der Erzeugenden [1])

$$V_1 = p_x q_1' \cos q_3' + p_y q_1' \sin q_3' + p_z q_2' \cos q_4' + p_u q_2' \sin q_4'$$

ist durch folgende Gleichungen gegeben:

$$x = \frac{\partial V_1}{\partial p_x} \text{ usw.}, \qquad p_i' = \frac{\partial V_1}{\partial q_i'}, \qquad (i = 1, 2, 3, 4)$$

d. h.

$$\left.\begin{aligned} &x = q_1' \cos q_3', \quad y = q_1' \sin q_3', \quad z = q_2' \cos q_4', \quad u = q_2' \sin q_4', \\ &p_1 = p_x \cos q_3' + p_y \sin q_3', \quad p_3' = q_1' (- p_x \sin q_3' + p_y \cos q_3'), \\ &p_2' = p_z \cos q_4' + p_u \sin q_4', \quad p_4' = q_2' (- p_z \sin q_4' + p_u \cos q_4'). \end{aligned}\right\} \quad (A)$$

Daraus folgt

$$q_1' = \sqrt{x^2 + y^2} > 0, \quad p_1'^2 + \frac{p_3'^2}{q_1'^2} = p_x^2 + p_y^2, \quad p_3' = - p_x y + p_y x,$$

$$q_2' = \sqrt{z^2 + u^2} > 0, \quad p_2'^2 + \frac{p_4'^2}{q_2'^2} = p_z^2 + p_u^2, \quad p_4' = - p_z u + p_u z,$$

und durch diese Transformation geht die Funktion H in die neue H_1 über:

$$H_1 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + p_u^2) - e^2 Z \left(\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} + \frac{1}{\sqrt{z^2 + u^2}} \right) + \\ + \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2 + u^2 + 2xz - \lambda yu}} = W,$$

$$\lambda = \frac{k^2 - (x p_y - y p_x)^2 - (z p_u - u p_z)^2}{(x p_y - y p_x)(z p_u - u p_z)}.$$

Die Bewegungsgleichungen unseres Systems sind dann

$$\dot{x} = \frac{\partial H_1}{\partial p_x}, \quad \dot{p}_x = - \frac{\partial H_1}{\partial x} \text{ usw.}$$

Wir führen jetzt eine zweite kanonische Transformation mit der Erzeugenden [2])

$$V_2 = (p_y \sin q_4 + p_x \cos q_4) q_1 + \sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)^2} \cdot q_2 + p_u \cdot q_3$$

[1]) M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, S. 37, Formel (12), Berlin 1925.

[2]) Diese kanonische Transformation findet sich, soweit mir bekannt ist, noch nicht in der Literatur vor. Man kann zu ihr durch Zusammensetzung der Transformationen (C) und (A) dieser Arbeit gelangen.

durch:

$$x = \frac{\partial V_2}{\partial p_x} \text{ usw.}, \qquad p_i = \frac{\partial V_2}{\partial q_i}, \qquad (i = 1, 2, 3, 4),$$

d. h.

$$x = q_1 \cos q_4 - \frac{p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4}{\sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)^2}} \cdot q_2 \sin q_4,$$

$$y = q_1 \sin q_4 + \frac{p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4}{\sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)^2}} \cdot q_2 \cos q_4,$$

$$z = \frac{p_z}{\sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)^2}} \cdot q_2,$$

$$u = q_3,$$

$$p_1 = p_y \sin q_4 + p_x \cos q_4,$$

$$p_2 = \sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)^2},$$

$$p_3 = p_u,$$

$$p_4 = (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)\left(q_1 - q_2 \frac{p_y \sin q_4 + p_x \cos q_4}{\sqrt{p_z^2 + (p_y \cos q_4 - p_x \sin q_4)^2}}\right),$$

oder

$$\left.\begin{aligned} p_x &= p_1 \cos q_4 - \frac{p_4}{q_1 p_2 - q_2 p_1} \cdot p_2 \sin q_4, \\ p_y &= p_1 \sin q_4 + \frac{p_4}{q_1 p_2 - q_2 p_1} \cdot p_2 \cos q_4, \\ p_z &= p_2 \sqrt{1 - \frac{p_4^2}{(q_1 p_2 - q_2 p_1)^2}}, \\ p_u &= p_3, \end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned} x &= q_1 \cos q_4 - \frac{p_4}{q_1 p_2 - q_2 p_1} \cdot q_2 \sin q_4, \\ y &= q_1 \sin q_4 + \frac{p_4}{q_1 p_2 - q_2 p_1} \cdot q_2 \cos q_4, \\ z &= q_2 \sqrt{1 - \frac{p_4^2}{(q_1 p_2 - q_2 p_1)^2}}, \\ u &= q_3. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(B)}$$

Durch diese kanonische Transformation geht die Summe $p_x^2+p_y^2+p_z^2+p_u^2$ in $p_1^2+p_2^2+p_3^2$ und die Summe $x^2+y^2+z^2+u^2$ in $q_1^2+q_2^2+q_3^2$ über. Weiter ist

$$x^2+y^2 = q_1^2+q_2^2\frac{p_4^2}{(q_1p_2-q_2p_1)^2}, \quad xp_y-yp_x = p_4,$$

$$z^2+u^2 = q_2^2\left(1-\frac{p_4^2}{(q_1p_2-q_2p_1)^2}\right)+q_3^2,$$

$$zp_u-up_z = (q_2p_3-q_3p_2)\sqrt{1-\frac{p_4^2}{(q_1p_2-q_2p_1)^2}}.$$

Es geht also die Hamiltonsche Funktion H_1 über in

$$H_2 = \frac{1}{2m}(p_1^2+p_2^2+p_3^2) - e^2Z\left\{\left(q_1^2+q_2^2\frac{p_4^2}{(q_1p_2-q_2p_1)^2}\right)^{-1/2}+\right.$$

$$+\left.\left[q_3^2+q_2^2\left(1-\frac{p_4^2}{(q_1p_2-q_2p_1)^2}\right)\right]^{-1/2}\right\}+$$

$$+e^2\left\{q_1^2+q_2^2+q_3^2\right.$$

$$+2q_2\sqrt{1-\frac{p_4^2}{(q_1p_2-q_2p_1)^2}}\left(q_1\cos q_4-\frac{p_4}{q_1p_2-q_2p_1}q_2\sin q_4\right)$$

$$-q_3\cdot\left(q_1\sin q_4+\frac{p_4}{q_1p_2-q_2p_1}q_2\cos q_4\right)\times$$

$$\left.\times\frac{k^2-p_3^2-(q_2p_3-q_3p_2)^2\left(1-\frac{p_4^2}{(q_1p_2-q_2p_1)^2}\right)}{p_4(q_2p_3-q_3p_2)\sqrt{1-\frac{p_4^2}{(q_1p_2-q_2p_1)^2}}}\right\}^{-1/2}$$

und die Bewegungsgleichungen sind

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H_2}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H_2}{\partial q_i}, \quad (i=1,\,2,\,3,\,4).$$

Endlich führen wir eine dritte kanonische Transformation mit der Erzeugenden [1])

$$V_3 = (p_2\sin Q_3+p_1\cos Q_3)\cdot Q_1\cos Q_2$$

$$+\sqrt{p_3^2+(p_2\cos Q_3-p_1\sin Q_3)^2}\cdot Q_1\sin Q_2+p_4Q_4$$

durch

$$q_i = \frac{\partial V_3}{\partial p_i}, \quad P_i = \frac{\partial V_3}{\partial Q_i} \quad (i=1,\,2,\,3,\,4),$$

[1]) E. T. Whittaker, l. c. § 160, S. 349; J. M. Burgers, Het atoommodel van Rutherford-Bohr, Proefschrift Leiden, Haarlem 1918, § 17, S. 80.

d. h.

$$q_1 = Q_1 \cos Q_2 \cos Q_3 - \frac{p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3}{\sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2}} Q_1 \sin Q_2 \sin Q_3,$$

$$q_2 = Q_1 \cos Q_2 \sin Q_3 + \frac{p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3}{\sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2}} Q_1 \sin Q_2 \cos Q_3,$$

$$q_3 = \frac{p_3}{\sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2}} Q_1 \sin Q_2,$$

$$q_4 = Q_4,$$

$$P_1 = (p_2 \sin Q_3 + p_1 \cos Q_3) \cos Q_2 + \sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2} \cdot \sin Q_2,$$

$$P_2 = -(p_2 \sin Q_3 + p_1 \cos Q_3) Q_1 \sin Q_2 + \sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2} \cdot Q_1 \cos Q_2,$$

$$P_3 = (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3) Q_1 \cos Q_2 - \frac{(p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)(p_2 \sin Q_3 + p_1 \cos Q_3)}{\sqrt{p_3^2 + (p_2 \cos Q_3 - p_1 \sin Q_3)^2}} Q_1 \sin Q_2,$$

$$P_4 = p_4$$

oder

$$\left.\begin{aligned}
p_1 &= \left(P_1 \cos Q_2 - \frac{P_2}{Q_1} \sin Q_2\right) \cos Q_3 - \frac{P_3}{P_2}\left(P_1 \sin Q_2 + \frac{P_2}{Q_1} \cos Q_2\right) \sin Q_3, \\
p_2 &= \left(P_1 \cos Q_2 - \frac{P_2}{Q_1} \sin Q_2\right) \sin Q_3 + \frac{P_3}{P_2}\left(P_1 \sin Q_2 + \frac{P_2}{Q_1} \cos Q_2\right) \cos Q_3, \\
p_3 &= \left(P_1 \sin Q_2 + \frac{P_2}{Q_1} \cos Q_2\right) \sqrt{1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}}, \\
p_4 &= P_4, \\
q_1 &= Q_1 \left(\cos Q_2 \cos Q_3 - \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \sin Q_3\right), \\
q_2 &= Q_1 \left(\cos Q_2 \sin Q_3 + \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \cos Q_3\right), \\
q_3 &= Q_1 \sqrt{1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}} \sin Q_2, \\
q_4 &= Q_4.
\end{aligned}\right\} \quad (C)$$

Die letzte kanonische Transformation führt die Summe $p_1^2 + p_2^2 + p_3^2$ in $P_1^2 + \frac{P_2^2}{Q_1^2}$ und die Summe $q_1^2 + q_2^2 + q_3^2$ in Q_1^2 über. Weiter ist

$$q_1 p_2 - q_2 p_1 = P_3, \quad q_2 p_3 - q_3 p_2 = P_2 \sqrt{1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}} \sin Q_3.$$

Wir erhalten also aus der Funktion H_2 die neue Hamiltonsche Funktion

$$H_3 = \frac{1}{2m}\left(P_1^2 + \frac{P_2^2}{Q_1^2}\right) - \frac{e^2}{Q_1} Z^* = W, \tag{1}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} Z^* = Z\Bigg[\Bigg\{\Big(\cos Q_2 \cos Q_3 - \frac{P_3}{P_2}\sin Q_2 \sin Q_3\Big)^2 + \frac{P_4^2}{P_3^2}\Big(\cos Q_2 \sin Q_3 \\ + \frac{P_3}{P_2}\sin Q_2 \cos Q_3\Big)^2\Bigg\}^{-\frac{1}{2}} + \Bigg\{\Big(1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}\Big)\sin^2 Q_2 + \Big(\cos Q_2 \sin Q_3 \\ + \frac{P_3}{P_2}\sin Q_2 \cos Q_3\Big)^2\Big(1 - \frac{P_4^2}{P_3^2}\Big)\Bigg\}^{-\frac{1}{2}}\Bigg] - \Bigg[1 + 2\Bigg\{\frac{P_4}{P_3}\Big(\cos Q_2 \sin Q_3 \\ + \frac{P_3}{P_2}\sin Q_2 \cos Q_3\Big)^2 \sin Q_4 - \Big(\cos Q_2 \cos Q_3 - \frac{P_3}{P_2}\sin Q_2 \sin Q_3\Big) \\ \cdot\Big(\cos Q_2 \sin Q_3 + \frac{P_3}{P_2}\sin Q_2 \cos Q_3\Big)\cos Q_4\Bigg\}\sqrt{1 - \frac{P_4^2}{P_3^2}} \\ - \frac{k^2 - P_4^2 - P_2^2\Big(1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}\Big)\Big(1 - \frac{P_4^2}{P_3^2}\Big)\sin^2 Q_3}{P_2 P_4 \sqrt{1 - \frac{P_4^2}{P_3^2}\sin Q_3}}\sin Q_2 \\ \cdot\Bigg\{\Big(\cos Q_2 \cos Q_3 - \frac{P_3}{P_2}\sin Q_2 \sin Q_3\Big)\sin Q_4 \\ + \Big(\cos Q_2 \sin Q_3 + \frac{P_3}{P_2}\sin Q_2 \cos Q_3\Big)\frac{P_4}{P_3}\cos Q_4\Bigg\}\Bigg]^{-\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die Bewegungsgleichungen des Heliumatoms sind nun

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H_3}{\partial P_i}, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H_3}{\partial Q_i}, \quad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{1a}$$

Wir hätten von der Funktion H_1 direkt zur Funktion H_3 übergehen können durch Anwendung der kanonischen Transformation

$$p_x = \Big(P_1 \cos Q_2 - \frac{P_2}{Q_1}\sin Q_2\Big)\Big(\cos Q_3 \cos Q_4 - \frac{P_4}{P_3}\sin Q_3 \sin Q_4\Big) \\ - \frac{P_3}{P_2}\Big(P_1 \sin Q_2 + \frac{P_2}{Q_1}\cos Q_2\Big)\Big(\sin Q_3 \cos Q_4 + \frac{P_4}{P_3}\cos Q_3 \sin Q_4\Big),$$

$$p_y = \left(P_1 \cos Q_2 - \frac{P_2}{Q_1} \sin Q_2\right)\left(\cos Q_3 \sin Q_4 + \frac{P_4}{P_3} \sin Q_3 \cos Q_4\right)$$
$$- \frac{P_3}{P_2}\left(P_1 \sin Q_2 + \frac{P_2}{Q_1} \cos Q_2\right)\left(\sin Q_3 \sin Q_4 - \frac{P_4}{P_3} \cos Q_3 \cos Q_4\right),$$

$$p_z = \left[P_1\left(\cos Q_2 \sin Q_3 + \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \cos Q_3\right)\right.$$
$$\left. - \frac{P_2}{Q_1}\left(\sin Q_2 \sin Q_3 - \frac{P_3}{P_2} \cos Q_2 \cos Q_3\right)\right] \sqrt{1 - \frac{P_4^2}{P_3^2}},$$

$$p_u = \left[P_1 \sin Q_2 + \frac{P_2}{Q_1} \cos Q_2\right] \sqrt{1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}},$$

$$x = Q_1 \left\{\left(\cos Q_3 \cos Q_4 - \frac{P_4}{P_3} \sin Q_3 \sin Q_4\right) \cos Q_2\right.$$
$$\left. - \frac{P_3}{P_2}\left(\sin Q_3 \cos Q_4 + \frac{P_4}{P_3} \cos Q_3 \sin Q_4\right) \sin Q_2\right\},$$

$$y = Q_1 \left\{\left(\cos Q_3 \sin Q_4 + \frac{P_4}{P_3} \sin Q_3 \cos Q_4\right) \cos Q_2\right.$$
$$\left. - \frac{P_3}{P_2}\left(\sin Q_3 \sin Q_4 - \frac{P_4}{P_3} \cos Q_3 \cos Q_4\right) \sin Q_2\right\},$$

$$z = Q_1 \left\{\cos Q_2 \sin Q_3 + \frac{P_3}{P_2} \sin Q_2 \cos Q_3\right\} \sqrt{1 - \frac{P_4^2}{P_3^2}},$$

$$u = Q_1 \sqrt{1 - \frac{P_3^2}{P_2^2}} \sin Q_2.$$

II.

Wir bezeichnen die Funktion H_3 von nun an mit H, so daß das ursprüngliche Problem übergeführt ist in das der Lösung des kanonischen Systems achter Ordnung (1 a):

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i}, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial Q_i}, \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

wo

$$H = \frac{1}{2m}\left(P_1^2 + \frac{P_2^2}{Q_1^2}\right) - \frac{e^2 Z^*}{Q_1} = W. \tag{1'}$$

Dabei ist

$$Z^* = Z^*\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_2, Q_3, Q_4\right), \tag{2 a}$$

($P_5 = k$ ist eine von der Zeit unabhängige Konstante)

eine homogene Funktion nullten Grades in den Impulsen $P_2, P_3, P_4, P_5 = k$.

Wir haben also das Problem des Heliumatoms auf dieselbe Form gebracht wie das Problem des Wasserstoffatoms, mit dem Unterschied, daß Z^* beim Wasserstoff gleich Eins ist.

Ausführlicher geschrieben ist das System (1 a) das folgende:

$$\dot{Q}_1 = \frac{\partial H}{\partial P_1} = \frac{P_1}{m}, \quad (3\,a) \qquad \dot{P}_1 = -\frac{\partial H}{\partial Q_1} = \frac{P_2^2}{m Q_1^3} - \frac{e^2 Z^*}{Q_1^2}, \quad (3\,a')$$

$$\dot{Q}_2 = \frac{\partial H}{\partial P_2} = \frac{P_2}{m Q_1^2} - \frac{e^2}{Q_1}\frac{\partial Z^*}{\partial P_2}, \quad (3\,b) \qquad \dot{P}_2 = -\frac{\partial H}{\partial Q_2} = \frac{e^2}{Q_1}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_2}, \quad (3\,b')$$

$$\dot{Q}_3 = \frac{\partial H}{\partial P_3} = -\frac{e^2}{Q_1}\frac{\partial Z^*}{\partial P_3}, \quad (3\,c) \qquad \dot{P}_3 = -\frac{\partial H}{\partial Q_3} = \frac{e^2}{Q_1}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_3}, \quad (3\,c')$$

$$\dot{Q}_4 = \frac{\partial H}{\partial P_4} = -\frac{e^2}{Q_1}\frac{\partial Z^*}{\partial P_4}, \quad (3\,d) \qquad \dot{P}_4 = -\frac{\partial H}{\partial Q_4} = \frac{e^2}{Q_1}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_4}. \quad (3\,d')$$

Die zeitliche Änderung von Z^* ist

$$\frac{dZ^*}{dt} = \frac{\partial Z^*}{\partial P_2}\dot{P}_2 + \frac{\partial Z^*}{\partial P_3}\dot{P}_3 + \frac{\partial Z^*}{\partial P_4}\dot{P}_4 + \frac{\partial Z^*}{\partial P_5}\dot{P}_5 + \frac{\partial Z^*}{\partial Q_2}\dot{Q}_2 + \frac{\partial Z^*}{\partial Q_3}\dot{Q}_3 + \frac{\partial Z^*}{\partial Q_4}\dot{Q}_4.$$

Mit Hilfe der Gleichungen (3 b bis 3 d, 3 b' bis 3 d') unter Beachtung der Konstanz von P_5 erhalten wir die einfache Beziehung

$$\frac{dZ^*}{dt} = \frac{P_2}{m Q_1^2}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_2} = \frac{P_2 \dot{P}_2}{m e^2 Q_1}. \quad (4)$$

Durch Differentiation der Gleichung (1') ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{1}{m}\left(P_1\dot{P}_1 + \frac{P_2\dot{P}_2}{Q_1^2} - \frac{P_2^2\dot{Q}_1}{Q_1^3}\right) \\ &+ \frac{e^2 Z^*}{Q_1^2}\dot{Q}_1 - \frac{e^2}{Q_1}\frac{dZ^*}{dt} = \frac{dW}{dt} = 0, \end{aligned}\right\} \quad (4\,a)$$

da W die Energiekonstante, also von der Zeit unabhängig ist. Mit Rücksicht auf (4) geht die Gleichung (4 a) über in

$$\frac{1}{m}P_1\dot{P}_1 - \left(\frac{P_2^2}{m Q_1^3} - \frac{e^2 Z^*}{Q_1^2}\right)\dot{Q}_1 = 0; \quad (5)$$

setzen wir $P_1 = m\dot{Q}_1$ [Gleichung (3 a)] in (5) ein, so finden wir

$$\left(\dot{P}_1 - \frac{P_2^2}{m Q_1^3} + \frac{e^2 Z^*}{Q_1^2}\right)\dot{Q}_1 = 0. \quad (6)$$

Es gilt entweder

$$\dot{P}_1 = \frac{P_2^2}{m Q_1^3} - \frac{e^2 Z^*}{Q_1^2}$$

allein, das ist die Gleichung (3a') des kanonischen Systems (3a bis 3d'), oder noch

$$\dot{Q}_1 = 0,$$

also

$$\boxed{Q_1 = \text{const.}} \tag{7}$$

Dies stellt eine „singuläre" Lösung unseres kanonischen Systems dar, und mit dieser werden wir uns im folgenden beschäftigen.

Die Gleichung (3a) gibt mit (7)

$$\dot{Q}_1 = \frac{P_1}{m} = 0,$$

d. h.

$$P_1 = 0. \tag{8}$$

Dann gibt aber (3a')

$$\dot{P}_1 = \frac{P_2^2}{m Q_1^3} - \frac{e^2 Z^*}{Q_1^2} = 0,$$

und mit (7) erhalten wir

$$Q_1 = \frac{P_2^2}{m e^2 Z^*} = \text{const.} \tag{9}$$

Setzen wir (7), (8), (9) in das kanonische System (3a bis 3d') ein, so ergibt sich das folgende kanonische System der Bewegungsgleichungen

$$\dot{Q}_1 = 0, \tag{10a}$$

$$\dot{P}_1 = 0, \tag{10a'}$$

$$\dot{Q}_2 = \frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\left(\frac{Z^*}{P_2} - \frac{\partial Z^*}{\partial P_2}\right), \tag{10b}$$

$$\dot{P}_2 = \frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_2}, \tag{10b'}$$

$$\dot{Q}_3 = -\frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\frac{\partial Z^*}{\partial P_3}, \tag{10c}$$

$$\dot{P}_3 = \frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_3}, \tag{10c'}$$

$$\dot{Q}_4 = -\frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\frac{\partial Z^*}{\partial P_4}, \tag{10d}$$

$$\dot{P}_4 = \frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_4}. \tag{10d'}$$

Wir erhalten also dieselben Gleichungen, als ob wir in die Hamiltonsche Funktion H für P_1 und Q_1 die Werte aus den Gleichungen (8) und (9) eingesetzt und die Bewegungsgleichungen für unseren „singulären" Fall aus der Hamiltonschen Funktion

$$H' = -\frac{m e^4 Z^{*2}}{2 P_2^2} = W = \text{Const} \tag{11}$$

mit Hilfe der kanonischen Gleichungen

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H'}{\partial P_i}, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H'}{\partial Q_i}, \quad (i = 2, 3, 4)$$

abgeleitet hätten.

Diese und die Gleichungen (10a bis 10d') stimmen überein wegen der Beziehung

$$\frac{\partial H'}{\partial s} = \frac{\partial H}{\partial s} + \frac{\partial H}{\partial Q_1}\frac{\partial Q_1}{\partial s} = \frac{\partial H}{\partial s} - \dot{P}_1 \frac{\partial Q_1}{\partial s} = \frac{\partial H}{\partial s},$$

wo s irgend eine der Größen P_2, P_3, P_4, Q_2, Q_3, Q_4 bedeutet.

Setzt man für Q_1 seinen Wert nach (9) in die Gleichung (4), so findet man in unserem Falle

$$\frac{dZ^*}{dt} = \frac{Z^*}{P_2} P_2,$$

woraus folgt

$$\frac{Z^*}{P_2} = \text{konst.}$$

Aus dieser und Gleichung (9) ergibt sich, daß sowohl P_2 als auch Z^* von der Zeit unabhängige Größen sind, was man auch leicht durch den Vergleich von (9) und (11) findet.

Weil also P_2 eine Konstante ist, muß Q_2 eine zyklische Koordinate sein. Die Beziehung

$$P_2 = \text{Konst} \tag{12}$$

differenzieren wir nach der Zeit und erhalten mit (10b')

$$\dot{P}_2 = \frac{m e^4 Z^*}{P_2^2}\frac{\partial Z^*}{\partial Q_2} = 0,$$

d. h.

$$\frac{\partial Z^*}{\partial Q_2} = 0; \tag{13}$$

aus dieser Gleichung rechnen wir Q_2 als Funktion der übrigen Veränderlichen aus:

$$Q_2 = Q_2\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_3, Q_4\right). \tag{14}$$

Diesen Wert setzen wir in die Funktion H' [siehe Gleichung (11)] ein. Das ergibt die neue Hamiltonsche Funktion

$$H'' = -\frac{m e^4 Z_1^{*2}}{2 P_2^2} = W = \text{Const}, \tag{15}$$

wo

$$Z_1^* = Z_1^*\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_3, Q_4\right). \tag{16}$$

Aus dieser Funktion erhalten wir die neuen Bewegungsgleichungen

$$\dot{Q}_2 = \frac{\partial H''}{\partial P_2} = \frac{m e^4 Z_1^*}{P_2^2}\left(\frac{Z_1^*}{P_2} - \frac{\partial Z_1^*}{\partial P_2}\right), \tag{17 a}$$

$$\dot{Q}_3 = \frac{\partial H''}{\partial P_3} = -\frac{m e^4 Z_1^*}{P_2^2}\frac{\partial Z_1^*}{\partial P_3}, \tag{17 b}$$

$$\dot{Q}_4 = \frac{\partial H''}{\partial P_4} = -\frac{m e^4 Z_1^*}{P_2^2}\frac{\partial Z_1^*}{\partial P_4}, \tag{17 c}$$

$$\dot{P}_2 = -\frac{\partial H''}{\partial Q_2} = 0, \tag{17 a'}$$

$$\dot{P}_3 = -\frac{\partial H''}{\partial Q_3} = \frac{m e^4 Z_1^*}{P_2^2}\frac{\partial Z_1^*}{\partial Q_3}, \tag{17 b'}$$

$$\dot{P}_4 = -\frac{\partial H''}{\partial Q_4} = \frac{m e^4 Z_1^*}{P_2^2}\frac{\partial Z_1^*}{\partial Q_4}. \tag{17 c'}$$

Dabei ist Z_1^* eine von der Zeit unabhängige Größe.

Die Gleichungen (17 a bis 17 c') und (10 a bis 10 d') stimmen überein unter Beachtung von (14) und (12) wegen

$$\frac{\partial H''}{\partial s} = \frac{\partial H'}{\partial s} + \frac{\partial H'}{\partial Q_2}\frac{\partial Q_2}{\partial s} = \frac{\partial H'}{\partial s} - \dot{P}_2\frac{\partial Q_2}{\partial s} = \frac{\partial H'}{\partial s},$$

wo s irgend eine der Größen P_2, P_3, P_4, Q_3, Q_4 bezeichnet.

III.

Bevor wir in diesen Überlegungen fortfahren, führen wir als einfaches Beispiel den Fall des Wasserstoffatoms für Kreisbahnen des Elektrons um den Kern näher aus.

Die Hamiltonsche Funktion des ebenen Zweikörperproblems ist im Falle des Wasserstoffs bekanntlich

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2\right) - \frac{e^2 Z}{\sqrt{x^2 + y^2}} = W = \text{Energiekonstante.} \tag{18}$$

Darin bedeuten x und y die Koordinaten des Elektrons in bezug auf ein Koordinatensystem mit dem Ursprung im Kern. Die Bewegungsgleichungen des Elektrons sind folgende:

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x}, \qquad \dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x},$$

$$\dot{y} = \frac{\partial H}{\partial p_y}, \qquad \dot{p}_y = -\frac{\partial H}{\partial y}.$$

Wir führen jetzt eine kanonische Transformation mit der Erzeugenden

$$V_4 = p_x \sqrt{Q_2^2 - Q_1^2} + p_y Q_1$$

durch, d. h.

$$P_1 = \frac{\partial V_4}{\partial Q_1}, \qquad x = \frac{\partial V_4}{\partial p_x},$$

$$P_2 = \frac{\partial V_4}{\partial Q_2}, \qquad y = \frac{\partial V_4}{\partial p_y}.$$

Die Transformationsgleichungen sind

$$p_x = P_2 \sqrt{1 - \frac{Q_1^2}{Q_2^2}}, \qquad x = Q_2 \sqrt{1 - \frac{Q_1^2}{Q_2^2}},$$

$$p_y = P_1 + P_2 \frac{Q_1}{Q_2}, \qquad y = Q_1.$$

Es geht also die durch (18) gegebene Hamiltonsche Funktion H über in die neue

$$H' = \frac{1}{2m}\left(P_1^2 + P_2^2 + 2 P_1 P_2 \frac{Q_1}{Q_2}\right) - \frac{e^2 Z}{Q_2} = W, \quad (Q_2 > 0), \tag{19}$$

und die Bewegungsgleichungen sind dann diese:

$$\left.\begin{aligned} \dot{Q}_1 &= \frac{\partial H'}{\partial P_1} = \frac{1}{m}\left(P_1 + P_2 \frac{Q_1}{Q_2}\right), \quad \dot{P}_1 = -\frac{\partial H'}{\partial Q_1} = -\frac{P_1 P_2}{m Q_2}, \\ \dot{Q}_2 &= \frac{\partial H'}{\partial P_2} = \frac{1}{m}\left(P_2 + P_1 \frac{Q_1}{Q_2}\right), \quad \dot{P}_2 = -\frac{\partial H'}{\partial Q_2} = \\ &= -\frac{1}{Q_2^2}\left(\frac{P_1 P_2 Q_1}{m} - e^2 Z\right). \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Bekanntlich wird das Problem auch durch Kreisbahnen des Elektrons befriedigt, d. h. durch den Ansatz

$$Q_2 = \text{konst.}$$

Dann gilt

$$\dot{Q}_2 = \frac{1}{m}\left(P_2 + P_1 \frac{Q_1}{Q_2}\right) = 0,$$

woraus folgt:

$$P_2 = -P_1 \frac{Q_1}{Q_2}. \tag{21}$$

Setzen wir den aus (21) sich ergebenden Wert von P_2 in die Hamiltonsche Funktion H' [Gleichung (19)], so erhalten wir die neue Hamiltonsche Funktion

$$H'' = \frac{1}{2m} P_1^2 \left(1 - \frac{Q_1^2}{Q_2^2}\right) - \frac{e^2 Z}{Q_2} = W, \tag{22}$$

aus welcher sich die Bewegungsgleichungen durch

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H''}{\partial P_i}, \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H''}{\partial Q_i}, \quad (i = 1, 2)$$

ergeben, weil

$$\frac{\partial H''}{\partial s} = \frac{\partial H'}{\partial s} + \frac{\partial H'}{\partial P_2}\frac{\partial P_2}{\partial s} = \frac{\partial H'}{\partial s} + \dot{Q}_2\frac{\partial P_2}{\partial s} = \frac{\partial H'}{\partial s},$$

wo s irgend eine der Größen Q_1, Q_2, P_1 bedeutet. Ausführlicher geschrieben lauten die Bewegungsgleichungen folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned} \dot{Q}_1 &= \frac{P_1}{m}\left(1 - \frac{Q_1^2}{Q_2^2}\right), \quad & \dot{P}_1 &= \frac{P_1^2}{m}\frac{Q_1}{Q_2^3}, \\ \dot{Q}_2 &= 0, & \dot{P}_2 &= -\frac{P_1^2 Q_1^2}{m Q_2^5} - \frac{e^2 Z}{Q_2^2}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Aus Gleichung (21) erhält man durch Differentiation nach der Zeit die Beziehung

$$P_1\dot{Q}_1 + \dot{P}_1 Q_1 + \dot{P}_2 Q_2 = 0,$$

oder nach Einsetzen der Werte von $\dot{Q}_1$, $\dot{P}_1$, $\dot{P}_2$ aus den Gleichungen (20), die Gleichung

$$\frac{P_1^2}{m}\left(1 - \frac{Q_1^2}{Q_2^2}\right) - \frac{e^2 Z}{Q_2} = 0; \tag{24}$$

das ist aber der bekannte Satz, daß im Falle der Kreisbahn des Elektrons die potentielle Energie gleich dem negativen doppelten Werte der kinetischen Energie ist [wie man leicht aus Gleichung (22) erkennt]. Es ist die Energiekonstante

$$W = -\frac{e^2 Z}{2 Q_2}. \tag{25}$$

Aus Gleichung (24) folgt

$$\frac{1}{Q_2} = \frac{1}{2 P_1^2 Q_1^2}\left(-m e^2 Z + \sqrt{m^2 e^4 Z^2 + 4 P_1^4 Q_1^2}\right), \tag{26}$$

wo die Wurzel mit dem positiven Vorzeichen genommen ist, da Q_2 notwendig positiv ist. Es ist klar, daß Q_2 aus Gleichung (24) mit Hilfe der letzten Beziehung (26) zu eliminieren ist; gleichzeitig ist ersichtlich, daß man dadurch von der Hamiltonschen Funktion nicht zu einer neuen Hamiltonschen Funktion

$$H''' = -\frac{e^2 Z}{4 P_1^2 Q_1^2}\left(-m e^2 Z + \sqrt{m^2 e^4 Z^2 + 4 P_1^4 Q_1^2}\right) = W$$

gelangt, aus der man durch die üblichen Differentiationen die Bewegungsgleichungen ableiten könnte, da

$$\frac{\partial H'''}{\partial s} = \frac{\partial H''}{\partial s} + \frac{\partial H''}{\partial Q_2}\frac{\partial Q_2}{\partial s} \neq \frac{\partial H''}{\partial s}$$

gilt, wo s jede der Größen P_1, Q_1 ist.

Obwohl wir jetzt die entsprechende Hamiltonsche Funktion der Bewegungsgleichungen des betrachteten Elektrons, welche durch Einsetzen des Wertes von Q_2 aus Gleichung (26) in die Gleichungen (23) entstehen, nicht kennen, ist es dennoch möglich, in der Lösung fortzufahren, und zwar so, daß der Wert von Q_2 aus Gleichung (26) in Gleichung (25) eingesetzt wird, wodurch für die Energiekonstante folgender Wert erhalten wird:

$$W = -\frac{e^2 Z}{4 P_1^2 Q_1^2}\left(-me^2 Z + \sqrt{m^2 e^4 Z^2 + 4 P_1^4 Q_1^2}\right),$$

der jedoch nicht die Hamiltonsche Funktion des betrachteten Problems darstellt.

Hieraus folgt

$$\left\{\frac{4 P_1^2 Q_1^2}{e^2 Z}(-W) + me^2 Z\right\}^2 = m^2 e^4 Z^2 + 4 P_1^4 Q_1^2,$$

oder

$$4 P_1^2 Q_1^2 \left\{\frac{4 W^2}{e^4 Z^2} P_1^2 Q_1^2 + 2m(-W) - P_1^2\right\} = 0,$$

und hieraus

$$P_1 = \sqrt{\frac{2m(-W)}{1 - \frac{4 W^2}{e^4 Z^2} Q_1^2}}.$$

Wir berechnen jetzt das Phasenintegral

$$J = \oint P_1 \, dQ_1 = \sqrt{2m(-W)} \oint \frac{dQ_1}{\sqrt{1 - \frac{4 W^2}{e^4 Z^2} Q_1^2}}. \tag{27}$$

Da

$$\oint \frac{dx}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{\alpha}\right)^2}} = 2\pi |\alpha|,$$

nimmt (27) die Form

$$J = 2\pi \cdot \frac{e^2 Z}{2|W|} \cdot \sqrt{2m(-W)}$$

an, und für die Gesamtenergie W erhält man

$$W = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{J^2}, \tag{28}$$

also den bekannten Wert für die Energie des Wasserstoffatoms [1]).

[1]) M. Born, l. c. S. 159, Formel (3).

IV.

Wir kehren nun wieder zum ursprünglichen Problem zurück. Aus Gleichung (14)

$$Q_2 = Q_2\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_3, Q_4\right) \quad (P_5 = k = \text{konst})$$

entsteht durch Ableitung nach der Zeit die Beziehung

$$\dot{Q}_2 = \frac{\partial Q_2}{\partial P_2}\dot{P}_2 + \frac{\partial Q_2}{\partial P_3}\dot{P}_3 + \frac{\partial Q_2}{\partial P_4}\dot{P}_4 + \frac{\partial Q_2}{\partial P_5}\dot{P}_5 + \frac{\partial Q_2}{\partial Q_3}\dot{Q}_3 + \frac{\partial Q_2}{\partial Q_4}\dot{Q}_4.$$

Da P_2 [nach Gleichung (12)] und $P_5 = k$ Konstanten sind, verschwinden das erste und vierte Glied auf der rechten Seite der letzten Gleichung, und wir erhalten aus derselben durch Einführung der Größen $\dot{Q}_2$, $\dot{P}_3$, $\dot{P}_4$, $\dot{Q}_3$, $\dot{Q}_4$ aus den Bewegungsgleichungen (17a bis 17d') eine Beziehung zwischen den Größen P_2, P_3, P_4, P_5, Q_3, Q_4, die folgende Form hat:

$$\Phi\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_3, Q_4\right) = 0. \tag{29}$$

Es ist ersichtlich, daß man eine der beiden allgemeinen Koordinaten (Winkel) Q_3 und Q_4 mit Hilfe dieser Beziehung aus dem Ausdruck für die Energiekonstante W [siehe Formel (15), (16)] eliminieren kann; gleichzeitig jedoch, ähnlich, wie im vorhergehenden Beispiel der Kreisbahnen des Elektrons im Wasserstoffatom (Abschnitt III), sieht man, daß die Größe H''', die erhalten wird, wenn man für Q_4 bzw. Q_3 den Wert aus Gleichung (29) in die Gleichung (15) für die Hamiltonsche Funktion H'' einsetzt:

$$H''' = -\frac{m e^4 Z_2^{*2}}{2 P_2^2} = W \tag{30}$$

[wo die Funktion

$$Z_2^* = Z_2^*\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_3\right) \quad \text{bzw.} \quad Z_2^* = Z_{II}^*\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_4\right) \tag{31}$$

durch Einsetzen des Wertes von Q_4 bzw. Q_3 aus Gleichungen (29) in die Funktion Z_1^* entstanden ist] nicht die neue Hamiltonsche Funktion des Problems ist, weil

$$\frac{\partial H'''}{\partial s} = \frac{\partial H''}{\partial s} + \frac{\partial H''}{\partial Q_4}\frac{\partial Q_4}{\partial s} \neq \frac{\partial H''}{\partial s}$$

bzw.

$$\frac{\partial H'''}{\partial s} = \frac{\partial H''}{\partial s} + \frac{\partial H''}{\partial Q_3}\frac{\partial Q_3}{\partial s} \neq \frac{\partial H''}{\partial s},$$

wo s irgend eine der Größen P_2, P_3, P_4, Q_3 bzw. P_2, P_3, P_4, Q_4 bedeutet.

Obwohl wir jetzt die entsprechende Hamiltonsche Funktion der Bewegungsgleichungen des betrachteten Problems, welche durch Einsetzen des Wertes von Q_4 bzw. Q_3 aus Gleichung (29) in die Gleichungen (17a bis 17c') entstehen, nicht kennen, ist es dennoch möglich, in der Lösung fortzufahren, und zwar so, daß der Wert von Q_4 bzw. Q_3 aus der Gleichung (29) in Gleichung (30) eingesetzt wird, wodurch für die Energiekonstante W folgender Wert erhalten wird:

$$W = -\frac{m e^4 Z_2^{*2}}{2 P_2^2}, \tag{32}$$

wo Z_2^* durch die Formeln (31) gegeben ist.

Man kann also, wenigstens im Prinzip,

$$\left.\begin{aligned} \frac{P_3}{P_2} &= f\left(-2WP_2^2, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_3\right) \\ \text{bzw.} \qquad \frac{P_4}{P_2} &= g\left(-2WP_2^2, \frac{P_3}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}, Q_4\right) \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

ausrechnen. Setzt man

$$P_i = \frac{\partial S}{\partial Q_i} (i = 2, 3, 4, 5),$$

so läßt sich Gleichung (32) separieren und man kann finden:

$$\left.\begin{aligned} J_3 &= \oint P_3 \, dQ_3 = \oint \frac{\partial S}{\partial Q_3} dQ_3 = \oint \frac{dS_3}{dQ_3} dQ_3 \\ \text{bzw.} \qquad J_4 &= \oint P_4 \, dQ_4 = \oint \frac{\partial S}{\partial Q_4} dQ_4 = \oint \frac{dS_4}{dQ_4} dQ_4, \end{aligned}\right\}, \tag{33a}$$

wo für P_3 bzw. P_4 die Werte (33) einzusetzen sind und wo

$$S = S_2(Q_2) + S_3(Q_3) + S_4(Q_4) + S_5(Q_5);$$

dabei wird Q_4 bzw. Q_3 als zyklische Koordinate betrachtet, der kanonisch ein konstanter Impuls P_4 bzw. P_3 zugeordnet ist. (Wiewohl Q_4 bzw. Q_3 als zyklische Koordinate angesehen wird, ist es mit Rücksicht darauf, daß gezeigt wurde, daß H''' nicht die Hamiltonsche Funktion des Problems darstellt, nicht richtig, die Größen $\frac{\partial H''}{\partial Q_4}$ und $\frac{\partial H''}{\partial Q_3}$ gleich Null zu setzen.) Aus den Gleichungen (33a) kann man die Energiekonstante W als Funktion von J_3, P_2, P_4, P_5 bzw. J_4, P_2, P_3, P_4 ausdrücken.

Damit ist gezeigt, daß es für den „singulären" Fall (siehe Abschnitt II) prinzipiell möglich ist, die Gesamtenergie des neutralen Heliumatoms in der Form

$$W = -\frac{m e^4 \hat{Z}^2}{2 P_2^2} \tag{34}$$

zu schreiben, wo

$$\dot{Z} = \dot{Z}\left(\frac{J_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}\right) \quad \text{bzw.} \quad \dot{Z} = \dot{Z}'\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{J_4}{P_2}, \frac{P_5}{P_2}\right).$$

Nach den bisher benutzten Quantenregeln ist dann zu setzen

$$P_i = \frac{n_i h}{2\pi}, \quad J_k = n_k' h \; (i = 2, 3, 4, 5; \; k = 3, 4).$$

Wir sind also von den ursprünglichen zu den sogenannten Wirkungsvariablen

$$J_2 = 2\pi P_2, \quad J_3, \quad J_4 = 2\pi P_4, \quad J_5 = 2\pi P_5$$

bzw.
$$J_2 = 2\pi P_2, \quad J_3 = 2\pi P_3, \quad J_4, \quad J_5 = 2\pi P_5$$

übergegangen, mit deren Hilfe die Gesamtenergie des neutralen Heliumatoms (für den „singulären" Fall) die Form annimmt:

$$W = -\frac{2\pi^2 m e^4 \dot{Z}^2}{J_2^2}, \tag{35}$$

wo

$$\dot{Z} = \dot{Z}\left(\frac{J_3}{J_2}, \frac{J_4}{J_2}, \frac{J_5}{J_2}\right) \quad \text{bzw.} \quad \dot{Z} = \dot{Z}'\left(\frac{J_3}{J_2}, \frac{J_4}{J_2}, \frac{J_5}{J_2}\right). \tag{36}$$

Für jede Wirkungsvariable J_k = konst ist schließlich der Wert $n_k h$ ($k = 2, 3, 4, 5$) einzusetzen.

V.

Die der Wirkungsvariablen J_k kanonisch konjugierte Winkelvariable sei w_k. In diesen Veränderlichen J_k und w_k drückt sich die Gesamtenergie in folgender Form aus [1]):

$$W = \sum_{k=2}^{5} J_k \dot{w}_k - \overline{L}, \tag{37}$$

wo $\overline{L}$ den zeitlichen Mittelwert der Lagrangeschen Funktion L und

$$L = T - V$$

die Differenz zwischen der kinetischen Energie T und der potentiellen V bedeutet. Dabei ist W und $\overline{L}$ eine Funktion der J_k allein; weiter gilt [2])

$$\dot{w}_k = \frac{\partial W}{\partial J_k} = \nu_k, \quad \dot{J}_k = 0. \tag{37a}$$

---

[1]) V. Trkal, Proc. Cambr. Phil. Soc. **21**, 81, 1923, Formel (3); J. H. van Vleck, Phys. Rev. **22**, 547, 1923.

[2]) J. M. Burgers, Het atoommodel van Rutherford-Bohr, l. c. § 10, S. 43, Gl. (5); N. Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren, S. 40, Gl. (5), Braunschweig 1923.

Nach einem bekannten Satze, der von Jacobi herrührt, sind die zeitlichen Mittelwerte der kinetischen Energie und der Hälfte der negativen potentiellen Energie im Coulombschen Kraftfeld einander gleich[1]):

$$\overline{T} = -\tfrac{1}{2}\overline{V}.$$

Da

$$T + V = W,$$

wird

$$W = \overline{W} = \overline{T} + \overline{V}$$

und daher

$$W = \tfrac{1}{2}\overline{V} = -\overline{T}$$

sowie

$$\overline{L} = \overline{T} - \overline{V} = -\tfrac{3}{2}\overline{V} = 3\,\overline{T} = -3\,W. \tag{38}$$

Setzen wir $\overline{L}$ aus Gleichung (38) in Gleichung (37) ein, so wird[2])

$$\sum_{k=2}^{5} J_k \frac{\partial W}{\partial J_k} = -2W. \tag{39}$$

Man kann diese Gleichung als partielle Differentialgleichung erster Ordnung für W betrachten, die durch das folgende System gewöhnlicher Differentialgleichungen

$$\frac{dJ_2}{J_2} = \frac{dJ_3}{J_3} = \frac{dJ_4}{J_4} = \frac{dJ_5}{J_5} = \frac{dW}{-2W}$$

gelöst wird; seine „Hauptintegrale" sind

$$\frac{J_3}{J_2} = \text{const}, \quad \frac{J_4}{J_2} = \text{const}, \quad \frac{J_5}{J_2} = \text{const}, \quad WJ_2^2 = \text{const},$$

und das allgemeine Integral der Gleichung (37) ergibt sich zu

$$WJ_2^2 = F\left(\frac{J_3}{J_2}, \frac{J_4}{J_2}, \frac{J_5}{J_2}\right),$$

wo F das Symbol einer willkürlichen Funktion ist, oder

$$W = \frac{1}{J_2^2} \cdot F\left(\frac{J_3}{J_2}, \frac{J_4}{J_2}, \frac{J_5}{J_2}\right), \tag{40}$$

hat also dieselbe (allgemeinere) Form wie die Gesamtenergie des neutralen Heliumatoms für den „singulären" Fall nach Gleichung (35) und (36).

---

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924. Zusatz 5. S. 771, 772; M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, S. 165.

[2]) Siehe die Beziehung $2\,\overline{T} = \sum_{k=2}^{5} J_k \nu_k$ bei J. M. Burgers, l. c. § 16, S. 72, Formel (I); M. Born, l. c. S. 94, Formel (18).

Aus Gleichung (38) folgt

$$W = -\tfrac{1}{3}\overline{L}, \tag{41}$$

was, in Gleichung (39) eingesetzt, mit Rücksicht auf (37 a) gibt:

$$\sum_{k=2}^{5} J_k \nu_k = \tfrac{2}{3}\overline{L}. \tag{42}$$

Da W eine Funktion der J_k ($k = 2, 3, 4, 5$) allein ist, hat man

$$dW = \sum_{k=2}^{5} \frac{\partial W}{\partial J_k} dJ_k = \sum_{k=2}^{5} \nu_k dJ_k,$$

und mit Beachtung von Gleichung (41) ist

$$-\tfrac{1}{3} d\overline{L} = \sum_{k=2}^{5} \nu_k dJ_k. \tag{43}$$

Durch Differentiation von Gleichung (42) bekommt man

$$\tfrac{2}{3} d\overline{L} = \sum_{k=2}^{5} J_k d\nu_k + \sum_{k=2}^{5} \nu_k dJ_k; \tag{44}$$

subtrahiert man (43) von (44), so findet man

$$d\overline{L} = \sum_{k=2}^{5} J_k d\nu_k,$$

so daß, wenn $\overline{L}$ als Funktion der Größen ν_k allein betrachtet wird, sich ergibt:

$$J_k = \frac{\partial \overline{L}(\nu)}{\partial \nu_k}, \tag{45}$$

wo $\overline{L}(\nu)$ als Funktion der ν_k allein ausgedrückt ist; diese Gleichung bildet ein gewisses Gegenstück zur Gleichung (37 a):

$$\nu_k = \frac{\partial W}{\partial J_k}.$$

Mit Rücksicht auf (38) kann geschrieben werden

$$J_k = -3 \frac{\partial W'}{\partial \nu_k}, \tag{46}$$

wobei W' die Gesamtenergie als Funktion der ν_k allein ausgedrückt, bedeutet.

VI.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes sagen: Der „singuläre" Fall des Dreikörperproblems vom He-Typus, der dadurch gekennzeichnet ist, das Q_1 konstant ist, d. h. daß die Summe der Quadrate der Entfernungen

der beiden Elektronen vom Kern zu jeder Zeit konstant ist, liefert für die Gesamtenergie des neutralen Heliumatoms den Wert (35):

$$W = -\frac{2\pi^2 m e^4 \hat{Z}^2}{J_2^2},$$

wo

$$\left.\begin{gathered}\hat{Z} = \hat{Z}\left(\frac{J_3}{J_2}, \frac{J_4}{J_2}, \frac{J_5}{J_2}\right) \quad \text{bzw.} \quad \dot{\hat{Z}} = \dot{\hat{Z}}\left(\frac{J_3}{J_2}, \frac{J_4}{J_2}, \frac{J_5}{J_2}\right), \\ J_k = n_k h \quad (k = 2, 3, 4, 5)\end{gathered}\right\}$$

ist.

Die Gestalt dieser Funktionen ist weiter unten beschrieben.

Wir wollen jetzt das Resultat betrachten, das erhalten wird, wenn man auf demselben Wege, auf dem wir für das neutrale Heliumatom zu Gleichung (35) gelangt sind, das Wasserstoffatom behandelt. Der Ausdruck für die Gesamtenergie ist dann wieder (35), wo aber $\hat{Z}$ durch die Kernladungszahl $Z = 1$ ersetzt ist; dem „singulären" Fall entsprechen beim Wasserstoff die Kreisbahnen des Elektrons. In diesem Ausdruck hat man $J_2 = n_2 h$ zu setzen und kommt dadurch (für den Fall von Kreisbahnen) auf einen Wert der Gesamtenergie, der mit jenem für Ellipsenbahnen übereinstimmt.

Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, daß der Ausdruck (35) für die Gesamtenergie des Heliumatoms einen mit den experimentellen Resultaten übereinstimmenden Wert liefern könnte; um dies feststellen zu können, wäre es notwendig, zunächst tatsächlich die Differentiation der Funktion Z^* [Gleichung (2)] nach Q_2 auszuführen, das Resultat gleich Null zu setzen und nach Q_2 aufzulösen, wie es die Gleichung (14) andeutet. Der erhaltene Wert von Q_2 wäre dann in Gleichung (2) einzusetzen, wodurch man Z_1^* erhalten würde. Hierauf wären die in Abschnitt IV angegebenen Rechnungen mit diesem Z_1^* wirklich vorzunehmen. Beim Versuch, dies wirklich durchzuführen, stößt man aber bald auf beträchtliche Rechenschwierigkeiten, so daß man wahrscheinlich zu einer geeigneten Approximation wird greifen müssen.

Schließlich soll bemerkt werden, daß die drei kanonischen Transformationen des Abschnittes I nicht die einzigen sind, welche die ursprüngliche Hamiltonsche Funktion auf die Gestalt

$$H = \frac{1}{2m}\left(P_1^2 + \frac{P_2^2}{Q_1^2}\right) - \frac{e^2}{Q_1} F\left(\frac{P_3}{P_2}, \frac{P_4}{P_2}, \frac{k}{P_2}, Q_2, Q_3, Q_4\right)$$

bringen; viele andere erhält man durch Permutation der generalisierten Koordinaten x, y, z, u (und der ihnen konjugierten Impulse p_x, p_y, p_z, p_u).

Prag, Institut f. theoretische Physik d. tschechischen Karls-Universität.

Zur Theorie des Faradayeffektes.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 9. Februar 1926.)

Der Faradayeffekt setzt sich nach Dorfmann und Ladenburg zusammen aus einem diamagnetischen, von der Larmorpräzession herrührenden Anteil und einem paramagnetischen „Orientierungsanteil". Der letzte sowie der totale Effekt bestimmen sich durch einen zu den Atomen des betreffenden Körpers festen „gyrometrischen" Vektor (§ 1). Die Berechnung dieses Vektors wird auf Grund der Kramersschen Dispersionsformel ausgeführt, und zwar zuerst klassisch (§ 2 und 3) unter Berücksichtigung der Präzessionsdrehungen in der Bahnebene um die Atomachse und um die Richtung des Magnetfeldes, sodann quantentheoretisch (§ 4 und 5), wobei die das magnetische Rotationsvermögen bestimmenden Vektorkoeffizienten auf die Ladenburgschen Übergangsstärken zurückgeführt sind. Es ergibt sich dabei an Hand der Hönlschen Intensitätsformeln, daß zwischen der klassischen Theorie und der Quantentheorie ein Gegensatz besteht, indem in der Quantentheorie die Berechnung eines zum Atom festen, seine optischen Eigenschaften beschreibenden Vektors ohne direkte Berücksichtigung des orientierenden Feldes zu ungenauen Resultaten führt. Zum Schluß wird die Größe des Faradayeffektes für Natrium und Thallium berechnet.

Einleitung. In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat R. Ladenburg[1]) den schon früher von J. Dorfmann[2]) ausgesprochenen Gedanken näher entwickelt, daß paramagnetische Substanzen einen Faradayeffekt (magnetische Drehung der Polarisationsebene) von anomaler Größe — und vielleicht auch Vorzeichen — aufweisen müssen. Dieser Gedanke gründet sich auf die anschauliche Vorstellung, daß ein im Magnetfeld orientiertes Atom bei Durchstrahlung mit zirkular polarisiertem Lichte, deren Wellennormale dem Felde parallel steht, verschieden stark auf Wellen von entgegengesetztem Drehungssinn reagieren soll, nämlich im allgemeinen stärker auf die Welle, deren Drehungssinn mit dem Rotationssinn des Leuchtelektrons zusammenfällt.

Ladenburg idealisiert diese Vorstellung, indem er annimmt, daß bei der Zerlegung eines linear polarisierten Strahles in zwei zirkular polarisierte, nur die letztgenannte Komponente fähig ist, die Elektronen in Mitschwingung zu bringen.

Der normale Faradayeffekt reduziert sich bekanntlich auf eine Larmorpräzession der Atome, die als eine direkte Wirkung des magnetischen Feldes betrachtet werden darf und für die diamagnetischen Eigenschaften der betreffenden Substanz maßgebend ist. Die von Dorfmann und

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 898, 1925.
[2]) Ebenda **17**, 93, 1923.

Ladenburg behauptete Anomalität scheint aber ein Effekt ganz anderer Art zu sein, bei welchem das Magnetfeld nur indirekt — als ein die Atome orientierender Faktor — auftritt. In dieser Hinsicht ist die Rolle des magnetischen Feldes ganz analog zu der Rolle des elektrischen Feldes bei dem elektro-optischen Kerreffekt. Beide Effekte hängen von dem Umstande ab, daß die Atome in optischer Hinsicht eine gewisse Asymmetrie besitzen. Wegen der ungeordneten Orientierung der verschiedenen Atome ist diese Asymmetrie unter gewöhnlichen Verhältnissen unbemerkbar. Sie tritt nur dann zum Vorschein, wenn irgend eine Ursache — elektrisches oder magnetisches Feld, mechanischer Zug usw. — die Atome (bzw. Moleküle) regelmäßig zu orientieren strebt. Diese Orientierung bewirkt gewöhnlich eine Doppelbrechung; eine solche Doppelbrechung haben wir z. B. beim Kerreffekte. Sie kann aber auch zu einem optischen Drehungsvermögen Anlaß geben. Dieses optische Drehungsvermögen (das sich von dem Drehungsvermögen natürlicher aktiver Körper dadurch unterscheidet, daß bei Umkehr der Lichtstrahlenrichtung der Drehungssinn unverändert bleibt, ebenso wie bei dem „normalen" Faradayeffekt, siehe unten) möchten wir als den Dorfmann-Ladenburgschen Effekt bezeichnen. Im Gegensatz zum normalen Faradayeffekt hängt er nicht mit der diamagnetischen, sondern mit den paramagnetischen Eigenschaften der betreffenden Substanz zusammen. In derjenigen Näherung, in der es möglich ist, die diamagnetischen Eigenschaften eines Körpers (oder Atoms) von den paramagnetischen zu trennen, kann man den Faradayeffekt als eine einfache Superposition des diamagnetischen[1]) und eines Dorfmann-Ladenburgschen Effekts betrachten.

Vom Standpunkt der klassischen Theorie gibt es gegen die erwähnte Möglichkeit offenbar keine Bedenken, und es fragt sich nur, ob und inwiefern die für das Auftreten des optischen Drehungsvermögens durch magnetische Orientierung erforderliche Asymmetrie der Atome tatsächlich stattfinden kann. — Um diese Asymmetrie von der gewöhnlichen, welche für die Doppelbrechung verantwortlich ist, zu unterscheiden, wollen wir sie im folgenden als „Gyrometrie" bezeichnen. Es sei bemerkt, daß bei den Oszillatoren mit quasielastisch gebundenen Elektronen, durch welche in der klassischen Dispersionstheorie die wirklichen Atome ersetzt werden, eine solche Gyrometrie ausgeschlossen ist, — auch wenn die Elektronen alle in demselben Sinn rotieren. In der Tat ist bei einem quasielastisch (auch anisotrop) gebundenen Teilchen die durch eine störende

[1]) Von der Anomalität der Larmorpräzession sehen wir hier ab.

äußere Kraft verursachte Zusatzbewegung von der ungestörten Bewegung ganz unabhängig (vgl. unten). Daraus braucht man aber nicht zu schließen, daß eine Gyrometrie auch bei allen anderen Atommodellen unmöglich ist. So liefert z. B. das klassische Oszillatormodell der Atome keine Erklärung des Starkeffektes, während auf Grund des Rutherfordschen Kernatommodells der Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Lichtemission und Absorption verständlich, wenn auch nicht ohne die Quantentheorie berechenbar, wird (siehe § 3).

Gehen wir von der klassischen Theorie zur Quantentheorie über, so scheint die Möglichkeit, bei einem paramagnetischen Stoff den diamagnetischen Anteil seiner Suszeptibilität von dem „eigentlich" paramagnetischen scharf zu trennen, kaum zulässig. Die neuere Entwicklung der Quantentheorie des Magnetismus hat nämlich gezeigt, daß das magnetische Moment eines Atoms sich aus Größen berechnen läßt, die zur Zeemanaufspaltung in Beziehung stehen und folglich von der durch das Magnetfeld verursachten Präzession abhängen[1]). Da andererseits diese Präzession den Faradayeffekt bestimmen soll, so muß der letztere — auch wenn es „anomal" auskommt — als eine mit dem anomalen Zeemaneffekt unmittelbar verknüpfte Erscheinung betrachtet werden. Trotz dieses Sachverhaltes kann man — wie es im folgenden gezeigt wird — auch bei der konsequenten Anwendung der Quantentheorie den totalen Faradayeffekt für nicht zu starke Magnetfelder näherungsweise in zwei Teile zerlegen, deren einer dem gewöhnlichen „diamagnetischen" Effekt, und der andere dem obenerwähnten Dorfmann-Ladenburgschen entspricht. Vergleicht man jedoch diesen zweiten Anteil mit dem Ergebnis einer ebenfalls quantentheoretischen Rechnung, bei welcher aber das magnetische Feld nur indirekt, als orientierender Faktor berücksichtigt wird, so findet man eine Diskrepanz, welche sich auf die Verminderung oder Vermehrung der die Orientierung bestimmenden (inneren) Quantenzahl um $^1/_2$ (in der Landéschen Normierung) reduziert, also von einer in der „klassischen Quantentheorie" schon üblichen Art ist, und nur im Grenzfalle großer Quantenzahlen verschwindet.

§ 1. Optische Theorie. Das optische Verhalten eines Atoms (oder Moleküls) wird bekanntlich durch die Komponenten seines Polarisationstensors bestimmt, d. h. die neun Größen

$$\alpha_{jk} \; (j, k = 1, 2, 3),$$

[1]) Es sei bemerkt, daß die magnetische Energie eines Atoms nichts anderes als die zusätzliche kinetische Energie seiner — normalen oder anomalen — Larmorpräzession ist.

welche die Komponenten $E_k e^{2\pi i \nu t}$ einer äußeren harmonisch schwingenden elektrischen Kraft mit den Komponenten des durch diese Kraft induzierten und mit ihr kohärent schwingenden elektrischen Moments $p_j e^{2\pi i \nu t}$ durch die Gleichungen

$$p_j = \sum_{k=1}^{3} \alpha_{jk} E_k \tag{1}$$

verknüpfen. Dabei beziehen sich die Indizes j, k auf die Achsen X_1, X_2, X_3 eines zum Atom festorientierten Koordinatensystems, das wir im folgenden als rechtwinklig und „rechtsschraubig" voraussetzen werden. Die Amplituden-Komponenten E_k und p_j sind im allgemeinen (für elliptisch polarisierte Schwingungen) komplexe Größen. Was die Größen α_{jk} anbetrifft, so können sie im allgemeinen auch komplex sein und müssen dabei der Hermiteschen Bedingung

$$\alpha_{kj} = \alpha^*_{jk} \tag{2}$$

(wo A^* eine zu A komplex konjugierte Größe bedeutet) genügen[1]). Zerlegen wir die Größe α_{jk} in ihre reellen und imaginären Teile

$$\alpha_{jk} = \beta_{jk} + i\gamma_{jk} \quad (i = \sqrt{-1}),$$

so folgt aus (2), daß der erste einen symmetrischen Tensor,

$$\beta_{kj} = \beta_{jk} = \tfrac{1}{2}(\alpha_{jk} + \alpha^*_{jk}), \tag{2a}$$

und der zweite einen antimetrischen

$$\gamma_{kj} = -\gamma_{jk} = \tfrac{1}{2}(\alpha_{kj} - \alpha^*_{jk}), \tag{2b}$$

bilden.

Setzt man

$$\gamma_{23} = g_1,\ \gamma_{31} = g_2,\ \gamma_{12} = g_3, \tag{2c}$$

so kann man statt des Tensors γ_{jk} den ihm äquivalenten Vektor $\mathfrak{g}$ mit den Komponenten g_1, g_2, g_3 einführen.

Dabei läßt sich (1) folgendermaßen schreiben:

$$\mathfrak{p} = \beta\mathfrak{E} + i[\mathfrak{E}\mathfrak{g}], \tag{3}$$

wo der erste Term der rechten Seite das Produkt des symmetrischen Tensors β mit dem Vektor $\mathfrak{E}$ bedeutet. In der Dispersionstheorie ist es üblich, nur die durch diesen Term dargestellte Polarisation zu berücksichtigen, also $\mathfrak{g} = 0$ zu setzen[2]). Betrachtet man einen homogenen Körper, welcher N gleichorientierte Atome der betreffenden Sorte

[1]) Sofern keine Dämpfung vorhanden ist, was im folgenden immer vorausgesetzt wird.

[2]) Die vollständige Behandlung der Dispersionstheorie mit Berücksichtigung des Vektors $\mathfrak{g}$ findet man z. B. bei M. Born, „Atomtheorie des festen Zustandes" (siehe besonders § 22 über die optische Aktivität).

pro Volumeneinheit enthält, so bekommt man, wenn die Koordinatenachsen $X_1 X_2 X_3$ mit den Symmetrieachsen des Tensors β zusammenfallen und der Vektor $\mathfrak{E}$ einer dieser Achsen parallel schwingt, drei Hauptbrechungskoeffizienten n_1, n_2, n_3 nach der bekannten Formel:

$$\frac{3}{4\pi}\frac{n_j^2-1}{n_j^2+2} = N\beta_{jj}. \tag{4}$$

Dieses Ergebnis entspricht einer durch die Orientierung bedingten Doppelbrechung. Bei regelloser Orientierung der Atome verschwindet diese Doppelbrechung und der Brechungskoeffizient nimmt den durch

$$\frac{3}{4\pi}\frac{\bar{n}^2-1}{\bar{n}^2+2} = \frac{1}{3}N(\beta_{11}+\beta_{22}+\beta_{33}) \tag{4a}$$

bestimmten Mittelwert an.

Ist der Vektor $\mathfrak{g}$ von Null verschieden, so bekommen wir im Falle einer ebenen Lichtwelle, die sich in der Richtung der X_3-Achse fortpflanzt ($E_3 = 0$), nach (3)

$$p_1 = \beta_{11}E_1 + i g_3 E_2, \quad p_2 = \beta_{22}E_2 - i g_3 E_1.$$

Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß $\beta_{11} = \beta_{22}$ ist, d. h. daß der „Doppelbrechungstensor" β eine Rotationssymmetrie um die Lichtstrahlenrichtung besitzt. Dann folgt aus der obigen Gleichung

$$p_1 \pm i p_2 = \beta_{11}(E_1 \pm i E_2) \pm i g_3 (E_1 \pm i E_2)$$

und dementsprechend

$$\frac{3}{4\pi}\left(\frac{n_+^2-1}{n_+^2+2} - \frac{n_-^2-1}{n_-^2+2}\right) = 2 g_3 N. \tag{5}$$

Dabei bedeuten n_+ und n_- die Brechungskoeffizienten für zwei in entgegengesetzten Richtungen zirkular polarisierten Wellen; nämlich n_+ entspricht einem Drehungssinn von X_1 nach X_2 ($E_2 = -iE_1$), und n_- dem umgekehrten Drehungssinn ($E_2 = iE_1$). Im Falle eines gasförmigen Körpers vereinfacht sich (5) zu

$$\Delta n = n_+ - n_- = 4\pi g_3 N. \tag{5a}$$

Die Polarisationsebene einer linear schwingenden Welle wird also um den Betrag

$$\chi = \frac{2\pi}{\lambda_0}(n_+ - n_-) = \frac{8\pi^2 g_3 N}{\lambda_0} \tag{5b}$$

pro Längeneinheit gedreht (wo λ_0 die Wellenlänge im Vakuum bedeutet), und zwar in einem Sinne, der durch die longitudinale Komponente des Vektors $\mathfrak{g}$ nach der Rechtsschraubenregel bestimmt ist; dieser Sinn ist

unabhängig davon, ob die Welle sich längs der positiven oder negativen X_3-Achse fortpflanzt.

Das Rotationsvermögen der betrachteten Substanz wird also vollständig durch den mit seinen Atomen gebundenen Vektor $\mathfrak{g}$ charakterisiert, den wir aus diesem Grunde im folgenden als gyrometrischen Vektor bezeichnen werden [1]).

Sind die Atome nur teilweise orientiert, aber derart, daß ihre Verteilung zur Lichtstrahlenrichtung symmetrisch bleibt — was bei einem longitudinalen Magnetfeld tatsächlich geschieht —, so spielen die Doppelbrechungserscheinungeu keine Rolle und Gleichung (5) bleibt gültig, wenn wir g_3 durch den entsprechenden „gewichteten" Mittelwert $[\bar{g}_3]$ ersetzen. Es scheint dabei von vornherein klar zu sein, daß $[\bar{g}_3] = g[\overline{\cos\theta}]$, wo $[\overline{\cos\theta}]$ der gewichtete Mittelwert von $\cos\theta$ (θ = Winkel zwischen $\mathfrak{g}$ und den magnetischen Kraftlinien) für verschiedene Atome bedeutet. Diese Beziehung setzt aber die Gleichheit von g für alle Atome, unabhängig von ihrer Orientierung im Magnetfeld, voraus. Wie wir schon oben behauptet haben (siehe Einleitung), scheint eine solche Voraussetzung unzulässig, vom Standpunkt einer konsequenten quantentheoretischen Behandlung der betrachteten Frage aus. Es ist also im allgemeinen

$$\Delta n = 4\pi N[\bar{g}_H]. \tag{6}$$

Sehen wir von der Wirkung des Magnetfeldes auf die absolute Größe von $\mathfrak{g}$ ab, so bekommen wir statt (6)

$$\Delta n = 4\pi N g[\overline{\cos\theta}] = 4\pi N g \frac{\mu H}{kT}\overline{\cos^2\theta}, \tag{6a}$$

wo $\overline{\cos^2\theta}$ den ungewichteten Mittelwert von $\cos^2\theta$ für alle möglichen Orientierungen, H die magnetische Feldstärke (die genügend schwach vorausgesetzt wird), μ das magnetische Moment eines Atoms und T die absolute Temperatur bedeuten. Gleichung (6a) entspricht dem Dorfmann-Ladenburgschen Effekt in einer klassischen oder „halbklassischen" Fassung.

Es sei daran erinnert, daß nach der klassischen Theorie der „normale" Faradayeffekt sich in dem einfachsten Falle von Ersatzatomen mit einem quasielastisch und isotrop gebundenen Elektron (Ladung e, Masse m) auf Grund der folgenden Bewegungsgleichung bestimmt:

$$\frac{d^2\mathfrak{p}}{dt} + 4\pi^2\nu_0^2\mathfrak{p} = \frac{e^2}{m}\mathfrak{E} + \frac{e}{cm}\left[\frac{d\mathfrak{p}}{dt}\mathfrak{H}\right]$$

[1]) Bei Born (l. c.) wird der entsprechende sich auf die Volumeneinheit eines Körpers beziehende Vektor als Gyration bezeichnet.

oder, da $\mathfrak{E} \sim e^{2\pi i \nu t}$ ist,

$$4\pi^2(\nu_0^2 - \nu^2)\mathfrak{p} + \frac{2\pi i \nu e}{cm}[\mathfrak{H}\mathfrak{p}] = \frac{e^2}{m}\mathfrak{E}.$$

Setzt man in das Vektorprodukt $[\mathfrak{H}\mathfrak{p}]$ für $\mathfrak{p}$ den sich bei $H = 0$ ergebenden Ausdruck ein, so wird in erster Näherung:

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2\mathfrak{E}}{4\pi^2 m(\nu_0^2 - \nu^2)} + \frac{2\pi i \nu e^3}{cm^2 16\pi^4(\nu_0^2 - \nu^2)^2}[\mathfrak{E}\mathfrak{H}].$$

Diese Formel stimmt mit der allgemeinen Formel (3) überein, wenn man $\beta_{11} = \beta_{22} = \beta_{33} = \frac{e^2}{4\pi^2 m(\nu_0^2 - \nu^2)}$ und

$$\mathfrak{g} = \frac{\nu e^3 \mathfrak{H}}{8\pi^3 cm^2(\nu_0^2 - \nu^2)^2} \tag{6b}$$

setzt. Der absolute Betrag von $\mathfrak{g}$ ist also gleich

$$g = 2\beta_{11}\frac{\nu \nu_H}{\nu_0^2 - \nu^2}, \tag{6c}$$

wo $\nu_H = \frac{eH}{4\pi mc}$ die Frequenz der Larmorpräzession bedeutet.

Den totalen Faradayeffekt könnte man also, nach der klassischen Theorie, als eine Summe des dieser Präzession entsprechenden Effektes und des Orientierungseffektes (6a) darstellen.

§ 2. Berechnung des gyrometrischen Vektors nach der klassischen Theorie. Unsere Aufgabe — die magnetische Drehung der Polarisationsebene zu bestimmen — reduziert sich, nach der vorangehenden, auf die Berechnung des Vektors $\mathfrak{g}$ für ein Atom der betreffenden Substanz, bei Anwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes. Diese Berechnung geschieht am einfachsten mittels der bekannten Formel der Kramersschen Dispersionstheorie[1]).

Wir wollen zunächst die Rechnung auf Grund der klassischen Theorie ausführen, um die mechanische Bedeutung des „gyrometrischen" Vektors aufzuklären, und erst nachher zur Quantentheorie übergehen.

Betrachtet man das Atom als ein nichtentartetes System mit f Freiheitsgraden, dessen elektrisches Moment, bei Fehlen eines äußeren elektrischen Feldes, sich durch die f-fache Fouriersche Reihe

$$\mathfrak{p}_0 = \frac{1}{2}\sum_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{C}_{\tau_1 \tau_2 \ldots \tau_f} e^{2\pi i(\tau_1 \omega_1 + \cdots + \tau_f \omega_f)t}$$

[1]) Kramers und Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925. Siehe auch Van Vleck, Phys. Rev. **24**, 347, 1924.

darstellen läßt, so wird das durch eine elektrische Welle von der Frequenz ν und der (komplexen) Amplitude $\mathfrak{E}$ induzierte elektrische Moment — oder genauer der mit der Welle kohärente Anteil dieses Moments — nach der klassischen Theorie gleich

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{4}\sum_{-\infty}^{+\infty}\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}+\cdots+\tau_f\frac{\partial}{\partial J_f}\right)\left(\frac{\mathfrak{C}_{\tau_1,\ldots,\tau_f}(\mathfrak{E}\,\mathfrak{C}_{-\tau_1\cdots-\tau_f})}{(\tau_1\omega_1+\cdots+\tau_f\omega_f)-\nu}\right), \quad (7)$$

wo $J_1, \ldots, J_f$ die zu den Winkelvariablen $w_1 = \omega_1 t + \delta_1$, $w_f = \omega_f t + \delta_f$ konjugierten Wirkungsvariablen sind. Wegen der Beziehung

$$\mathfrak{C}_{-\tau_1,\ldots,-\tau_f} = \mathfrak{C}^*_{\tau_1,\ldots,\tau_f},$$

welche die Realität von $\mathfrak{p}_0$ ausdrückt, kann man (7) auch in der Gestalt schreiben

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{4}\sum_{\omega>0}\frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{\mathfrak{C}\,(\mathfrak{E}\,\mathfrak{C}^*)}{\omega-\nu}+\frac{\mathfrak{C}^*\,(\mathfrak{E}\,\mathfrak{C})}{\omega+\nu}\right), \quad (7\,a)$$

mit den Abkürzungen

$$\frac{\partial}{\partial J} = \tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}+\cdots+\tau_f\frac{\partial}{\partial J_f}, \quad \omega = \tau_1\omega_1+\cdots+\tau_f\omega_f$$

und unter Weglassung der Indizes $\tau_1, \ldots, \tau_f$ bei den Fourierkoeffizienten $\mathfrak{C}_{\tau_1,\ldots,\tau_f}$. Zerlegt man (7 a) nach den Koordinatenachsen $X_1 X_2 X_3$, so bekommt man drei Gleichungen von der Form (1) mit

$$\alpha_{jk} = \frac{1}{4}\sum_{\omega>0}\frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{C_j C_k^*}{\omega-\nu}+\frac{C_j^* C_k}{\omega+\nu}\right). \quad (8)$$

Daraus folgt, nach (2 a) und (2 b),

$$\beta_{jk} = \frac{1}{4}\sum_{\omega>0}\frac{\partial}{\partial J}\,\frac{\omega}{\omega^2-\nu^2}\,(C_j C_k^* + C_j^* C_k), \quad (8\,a)$$

$$i\gamma_{jk} = \frac{1}{4}\sum_{\omega>0}\frac{\partial}{\partial J}\,\frac{\nu}{\omega^2-\nu^2}\,(C_j C_k^* - C_j^* C_k), \quad (8\,b)$$

d. h. nach (2 c)

$$i\mathfrak{g} = \frac{1}{4}\nu\sum_{\omega>0}\frac{\partial}{\partial J}\,\frac{[\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^*]}{\omega^2-\nu^2}. \quad (8\,c)$$

Betrachten wir den Fall, daß es im Atom nur ein „Leuchtelektron" gibt, welches für die Dispersionserscheinungen verantwortlich ist. Dann kann man offenbar $\mathfrak{p} = e\mathfrak{r}$ setzen, wo $\mathfrak{r}$ den Radiusvektor dieses Elektrons bedeutet; nach der oben angeführten Reihe für $\mathfrak{p}_0$,

$$\mathfrak{r} = \frac{1}{2}\sum_{-\infty}^{+\infty}\mathfrak{R}_{\tau_1,\ldots,\tau_f}e^{2\pi i(\tau_1\omega_1+\cdots+\tau_f\omega_f)+} \equiv \frac{1}{2}\sum_{-\infty}^{+\infty}\mathfrak{R}\,e^{2\pi i\omega t}, \quad (9)$$

wo $\mathfrak{R} = \dfrac{\mathfrak{C}}{e}$ ist.

Setzen wir $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}' - i\mathfrak{R}''$, wo $\mathfrak{R}'$ und $\mathfrak{R}''$ zwei reelle Vektoren bedeuten, so wird

$$\frac{1}{2}(\mathfrak{R} e^{i\omega t} + \mathfrak{R}^* e^{-i\omega t}) = \mathfrak{R}' \cos \omega t + \mathfrak{R}'' \sin \omega t. \tag{9a}$$

Jedes Paar von komplex konjugierten Gliedern in (10) stellt also eine elliptische harmonische Schwingung dar; $\mathfrak{R}'$ und $\mathfrak{R}''$ sind zwei konjugierte Halbmesser der entsprechenden Ellipse; der Rotationssinn ist von $\mathfrak{R}'$ nach $\mathfrak{R}''$. Diese elliptische Schwingung kann man sich als aus zwei Kreisschwingungen mit entgegengesetzten Drehungssinnen zusammengesetzt denken; stehen die Vektoren $\mathfrak{R}'$ und $\mathfrak{R}''$ senkrecht zueinander — was offenbar ohne Beschränkung der Allgemeinheit immer angenommen werden darf[1]) —, so sind die Radien dieser Kreisschwingungen gleich $\varrho' = \frac{R' + R''}{2}$ (Drehungssinn von $\mathfrak{R}'$ nach $\mathfrak{R}''$) und $\varrho' = \frac{|R' - R''|}{2}$ (Drehungssinn von $\mathfrak{R}''$ nach $\mathfrak{R}'$).

Das Vektorprodukt von $\mathfrak{R}$ mit $\mathfrak{R}^*$ ist gleich

$$[\mathfrak{R}\mathfrak{R}^*] = [\mathfrak{R}' - i\mathfrak{R}'',\ \mathfrak{R}' + i\mathfrak{R}''] = 2i[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']. \tag{9b}$$

Daraus folgt $[\mathfrak{C}\mathfrak{C}^*] = 2ie^2[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']$ und nach (8c)

$$\mathfrak{g} = \frac{e^2 \nu}{2} \sum_{\omega > -\infty} \frac{\partial}{\partial J} \frac{[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']}{\omega^2 - \nu^2}. \tag{10}$$

Es sei bemerkt, daß der Vektor $[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']$ dem Flächeninhalt der durch $\mathfrak{R}'$ und $\mathfrak{R}''$ definierten Ellipse proportional ist. Multipliziert man ihn mit $2\pi\omega m$, so bekommt man den der Frequenz ω entsprechenden Anteil des Drehimpulses des Elektrons — oder genauer seines zeitlichen Mittelwertes, wenn er nicht konstant bleibt[2]) —

$$\mathfrak{M} = m\left[\mathfrak{r}\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right] = -\frac{2\pi i m}{4} \sum_{-\infty}^{+\infty} \omega [\mathfrak{R}\mathfrak{R}^*] = 2\pi m \sum_{\omega > 0} \omega [\mathfrak{R}'\mathfrak{R}''].$$

Bezeichnen wir diesen Anteil mit $\mathfrak{M}_\omega$ ($= 2\pi\omega[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']$), so kann man die obige Formel für $\mathfrak{g}$ folgendermaßen umschreiben:

$$\mathfrak{g} = \frac{e^2}{4\pi m} \sum_{\omega > 0} \frac{\partial}{\partial J}\left(\frac{\nu}{\omega} \frac{\mathfrak{M}_\omega}{\omega^2 - \nu^2}\right). \tag{10a}$$

Aus diesen Formeln folgt, daß die rein linearen Komponenten in der Fourierzerlegung der Elektronenbewegung, unter der Voraussetzung des unentarteten Charakters des betrachteten Systems, keinen Beitrag zum gyro-

[1]) Da in $\mathfrak{R}$ ein unbestimmter Phasenfaktor bleibt.

[2]) Dabei wird selbstverständlich nur die ungestörte Bewegung des Elektrons (bei fehlendem Wellenfeld) betrachtet.

metrischen Vektor geben; der Beitrag der anderen Komponenten, die sich aus zwei zirkularen Schwingungen mit verschiedenen Radien (ϱ' bzw. ϱ'') zusammensetzen, ist proportional der Differenz der Quadrate dieser Radien, da bei $\mathfrak{R}' \perp \mathfrak{R}''$

$$|[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']| = \mathfrak{R}'\mathfrak{R}'' = (\varrho' + \varrho'')|\varrho' - \varrho''| = |\varrho'^2 - \varrho''^2|. \quad (10\,b)$$

Führt man also zwei Einheitsvektoren $\mathfrak{k}'$ und $\mathfrak{k}''$ ein, die senkrecht zur Drehungsebene dieser zirkularen Schwingungen nach der Rechtsschraubenregel gerichtet sind, so kann man den Vektor $[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}'']$ in (10) folgendermaßen darstellen:

$$[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}''] = \mathfrak{k}'\varrho'^2 + \mathfrak{k}''\varrho''^2 = \mathfrak{k}'(\varrho'^2 - \varrho''^2). \quad (10\,c)$$

§ 3. Anwendung der klassischen Formel auf die wichtigsten Fälle der gestörten Keplerbewegung. Die Bewegung des Leuchtelektrons kann im allgemeinen aufgefaßt werden als eine Superposition einer periodischen ebenen Bewegung, einer Präzession der geschlossenen Bahnkurve in der Bahnebene, einer (gewöhnlich viel langsameren) Präzession der Bahnebene um die Atomachse, d. h. um die Richtung des resultierenden Drehimpulses (Rumpfpräzession), und einer noch langsameren Präzession der Atomachse um die Richtung des, als schwach vorausgesetzten, magnetischen Feldes (Larmorpräzession). Im Falle eines Wasserstoffatoms oder eines genügend starken Magnetfeldes — also bei Fehlen oder Unwirksamkeit des Atomrumpfes —, kann man die Atomachse (sofern nur die Bewegung des Leuchtelektrons berücksichtigt wird) mit der Bahnnormale identifizieren: es bleibt dann nebst der Präzession in der Bahnebene nur die Larmorpräzession übrig.

Wir werden zunächst diesen einfachen Fall betrachten. Dabei werden wir die Bewegung des Elektrons durch die üblichen Winkel- und Wirkungsvariablen charakterisieren. Es seien nämlich $2\pi w_1$ die mittlere Anomalie der periodischen Bewegung (welche keine Keplerbewegung sein kann), $2\pi w_2$ der Abstand des Perihels vom aufsteigenden Knoten, $2\pi w_3$ die Knotenlänge, und J_1, J_2, J_3 die zu w_1, w_2, w_3 konjugierten Wirkungsvariablen, also $J_2/2\pi$ der Betrag des Drehimpulses des Elektrons, und $J_3/2\pi$ die Projektion dieses Drehimpulses auf die Feldrichtung.

Die Präzessionsfrequenzen $\omega_2 = \frac{dw_2}{dt}$ und $\omega_3 = \frac{dw_3}{dt}$ können als klein im Vergleich mit der Frequenz $\omega_1 = \frac{dw_1}{dt}$ der periodischen („ungestörten") Bewegung angesehen werden. Diese letzte Frequenz werde als positiv vorausgesetzt. Dann können die Zahlen τ_1, τ_2, τ_3 in

(10) wegen der Bedingung $\omega = \tau_1 \omega_1 + \tau_2 \omega_2 + \tau_3 \omega_3 > 0$ und wegen der Gleichförmigkeit der beiden Präzessionsdrehungen nur die folgenden Werte annehmen:

$$\tau_1 = 1, 2, 3, \ldots; \quad \tau_2 = \pm 1; \quad \tau_3 = \pm 1, 0.$$

a) Wir wollen zunächst von der Präzession der Bahnebene ganz absehen, also $\omega_3 = 0$ und $J_3 = J_2$ setzen. Es scheint nun fraglich, ob in diesem Falle, welcher einer einfachen Entartung entspricht, die Formel (7) und die nachfolgenden Formeln für $\mathfrak{g}$ noch gültig bleiben können. Es ist aber, wie bekannt, wohl möglich, eine ebene unperiodische Bewegung als ein unentartetes zweidimensionales mechanisches Problem zu behandeln. Wir können dann auch zum Grenzfall einer periodischen ebenen Bewegung übergehen (doppelte Entartung des dreidimensionalen Problems), indem wir in den allgemeinen Gleichungen des unentarteten Problems einfach $\omega_3 = 0$ ($w_2 = \text{const}$) setzen.

Wir nehmen an, daß die periodische Bewegung, welche der Winkelvariable w_1 (bei festgehaltenem w_2) entspricht, eine Symmetrieachse besitzt, wie es tatsächlich bei der Keplerbewegung und in allen anderen physikaisch wichtigen Fällen geschieht. Bezeichnen wir die Komponente des Radiusvektors r auf dieser Achse durch ξ und die dazu senkrechte Komponente (in der Bahnebene) durch η, so kann man offenbar setzen:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \sum_{\tau_1=0}^{\infty} a_{\tau_1} \cos 2\pi \tau_1 \omega_1 t, \\ \eta &= \sum_{\tau_1=0}^{\infty} b_{\tau_1} \sin 2\pi \tau_1 \omega_1 t. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die harmonische Komponente der betrachteten Bewegung, welche der Frequenz $\tau_1 \omega_1$ entspricht, kann man ferner in zwei Kreisschwingungen zerlegen, mit den Radien

$$\varrho_{\tau_1, 1} = \frac{a_{\tau_1} + b_{\tau_1}}{2} \quad \text{und} \quad \varrho_{\tau_1, -1} = \frac{a_{\tau_1} - b_{\tau_1}}{2}. \tag{11a}$$

Die tatsächlich durch die Präzession gestörte Bewegung ergibt sich einfach dadurch, daß man die Frequenz einer dieser Kreisschwingungen um ω_2 vergrößert und die der anderen vermindert[1]). Nach der allgemeinen Formel (9), welche im betrachteten Falle die Gestalt

$$\mathfrak{r} = \frac{1}{2} \sum_{\tau_1=-\infty}^{+\infty} (\mathfrak{R}_{\tau_1, 1}\, e^{2\pi i(\tau_1 \omega_1 + \omega_2)t} + \mathfrak{R}_{\tau_1, -1}\, e^{2\pi i(\tau_1 \omega_1 - \omega_2)t}) \tag{11b}$$

[1]) Dabei braucht ω_2 nicht notwendig positiv zu sein, d. h. der Sinn der Präzessionsdrehung braucht nicht mit dem Umdrehungssinn des Elektrons übereinzustimmen; tatsächlich aber fällt, wie bekannt, ω_3 immer positiv aus.

oder

$$\mathfrak{r} = \mathfrak{R}_0 + \sum_{\tau_1 > 0} \{[\mathfrak{R}'_{\tau_1,1} \cos 2\pi(\tau_1\omega_1 + \omega_2)t + \mathfrak{R}''_{\tau_1,1} \sin 2\pi(\tau_1\omega_1 + \omega_2)t] + [\mathfrak{R}'_{\tau_1,-1} \cos 2\pi(\tau_1\omega_1 - \omega_2)t + \mathfrak{R}''_{\tau_1,-1} \sin 2\pi(\tau_1\omega_1 - \omega_2)t]\}$$

annimmt (wo $\mathfrak{R}_0$ die für uns eine belanglose $\tau_1 = 0$ entsprechende Komponente von $\mathfrak{r}$ bedeutet), haben wir also nach (10c) (da einer der beiden Radien ϱ' und ϱ'' verschwindet)

$$[\mathfrak{R}'_{\tau_1,1}\,\mathfrak{R}''_{\tau_1,1}] = \mathfrak{k}\,\varrho^2_{\tau_1,1}, \quad [\mathfrak{R}'_{\tau_1,-1}\,\mathfrak{R}''_{\tau_1,-1}] = -\mathfrak{k}\,\varrho^2_{\tau_1,-1}, \tag{11c}$$

wo $\mathfrak{k}$ einen Einheitsvektor in der Richtung des Drehimpulses bedeutet; dabei wird vorausgesetzt, daß die Kreisschwingung mit dem Radius $\varrho_{\tau,1}$ sich im positiven Sinne, d. h. im Sinne der resultierenden Umdrehung des Elektrons auf seiner Bahn, vollzieht. Im umgekehrten Falle müssen die rechten Seiten der Formeln (11c) umgetauscht werden. Es sei bemerkt, daß man diese beiden Fälle durch die Gleichheit bzw. Ungleichheit der Vorzeichen der Fourierkoeffizienten a_{τ_1}, b_{τ_1} kennzeichnen kann.

Denkt man sich den Vektor $\mathfrak{g}$ in eine Reihe zerlegt, deren einzelne Glieder den verschiedenen Werten von τ_1 entsprechen:

$$\mathfrak{g} = \sum_{\tau_1=1}^{\infty} \mathfrak{g}_{\tau_1}, \tag{12}$$

so bekommt man nach (10), (11b) und (11a)

$$\mathfrak{g}_{\tau_1} = \pm\,\mathfrak{k}\,\frac{e^2\nu}{8}\left\{\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1} + \frac{\partial}{\partial J_2}\right)\frac{(a_{\tau_1} \pm b_{\tau_1})^2}{(\tau_1\omega_1 + \omega_2)^2 - \nu^2} - \left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1} - \frac{\partial}{\partial J_2}\right)\frac{(a_{\tau_1} \pm b_{\tau_1})^2}{(\tau_1\omega_1 - \omega_2)^2 - \nu^2}\right\}, \tag{12a}$$

wo das $+$-Zeichen für den ersten und das $-$-Zeichen für den zweiten der oben erwähnten Fälle gelten soll.

Für sehr kleine Präzessionsgeschwindigkeiten nimmt diese Formel, wenn annäherungsweise $\omega_2 = 0$ gesetzt wird, die folgende Gestalt

$$\mathfrak{g}_{\tau_1} = \mathfrak{k}\,\frac{e^2\nu}{8}\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}\,\frac{2\,a_{\tau_1}\,b_{\tau_1}}{(\tau_1\omega_1)^2 - \nu^2} \pm \frac{\partial}{\partial J_2}\,\frac{a^2_{\tau_1} + b^2_{\tau_1}}{(\tau_1\omega_1)^2 - \nu^2}\right) \tag{12b}$$

an. Man sieht aus diesen Formeln, daß bei einer ebenen Bewegung des Leuchtelektrons der gyrometrische Vektor senkrecht zur Bahnebene, d. h. parallel zum Drehimpuls steht [wie es schon aus der allgemeinen Formel (10a) hervorgeht].

Im Falle eines „klassischen Oszillators", d. h. eines quasielastisch gebundenen Elektrons, sind die Koeffizienten a_{τ_1} und b_{τ_1} nur bei $\tau_1 = 1$

von Null verschieden. Dabei drücken sich die Energie W und der Drehimpuls M bekanntlich folgendermaßen aus:

$$W = 2\pi^2 m \omega_1^2 (a_1^2 + b_1^2) = J_1 \omega_1,$$
$$M = 2\pi m \omega_1 a_1 b_1 = \frac{J_2}{2\pi}.$$

Es wird also nach (12b), da ω_1 von J_1 und J_2 unabhängig ist,

$$\mathfrak{g} = \frac{e^2}{8\pi^2 m} \frac{\nu}{\omega_1} \frac{1}{\omega_1^2 - \nu^2} \left(\frac{\partial J_2}{\partial J_1} \pm \frac{\partial J_1}{\partial J_2} \right) = 0,$$

wie selbstverständlich zu erwarten war [1]).

Im Falle der (ungestörten) Keplerbewegung ist

$$\left.\begin{aligned} a_\tau &= \frac{a}{\tau} \left(I_{\tau-1}(\tau\varepsilon) - I_{\tau+1}(\tau\varepsilon) \right) \\ b_\tau &= \frac{a\sqrt{1-\varepsilon^2}}{\tau} \left(I_{\tau-1}(\tau\varepsilon) + I_{\tau+1}(\tau\varepsilon) \right) \end{aligned}\right\}, \tag{13}$$

wo a die große Halbachse und ε die Exzentrizität bedeuten; es gilt ferner

$$a = \frac{J_1^2}{4\pi^2 m Z e^2}, \quad \omega_1 = \frac{4\pi^2 m Z^2 e^4}{J_1^3}, \quad \varepsilon = \sqrt{1 - \frac{J_2^2}{J_1^2}}. \tag{13a}$$

In diesem Falle bleibt, wie leicht einzusehen, $\mathfrak{g}$ von Null verschieden, solange $\varepsilon < 1$ ist. Mit zunehmendem ε fällt $\mathfrak{g}$ ab. Für sehr kleine Werte von ε, also für den Grenzfall einer fast zirkularen Bewegung, läßt sich $\mathfrak{g}$ leicht berechnen. Man kommt am einfachsten zum Ziele, wenn man neben J_1, ε anstatt von J_2 als zweite unabhängige Variable einführt. Setzt man dabei, wenn Größen zweiter Ordnung in ε weggelassen sind,

$$\left(\frac{\partial}{\partial J_2}\right)_{J_1} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial J_2}\right)_{J_1} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \cong -\frac{1}{J_1 \varepsilon} \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon}\right)_{J_1}, \quad \left(\frac{\partial}{\partial J_1}\right)_{J_2} \cong \left(\frac{\partial}{\partial J_1}\right)_{\varepsilon} + \frac{1}{J_1 \varepsilon} \left(\frac{\partial}{\partial \varepsilon}\right)_{J_1}$$

und berücksichtigt die Glieder erster und zweiter Ordnung in der Reihenentwicklung der Besselschen Funktionen

$$I_0(x) = 1 - \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{2!} + \cdots, \quad I_1(x) = \frac{x}{2} - \cdots, \quad I_2(x) = \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^2}{2!} - \cdots,$$

so wird, mit $\sqrt{1-\varepsilon^2} \cong 1 - \frac{1}{2}\varepsilon^2$, nach einer einfachen Rechnung [2])

$$\mathfrak{g} = \mathfrak{k} \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{\nu}{\omega} \frac{1}{\omega^2 - \nu^2} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \nu^2} \right). \tag{13b}$$

---

[1]) Bei einem isotrop gebundenen Elektron reduziert sich der Polarisationstensor α_{ik} auf ein Skalar ($\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$), so daß $\alpha_{jk} = 0$, wenn $j \neq k$ ist.

[2]) An Hand der Formel (12a), wobei nur das erste Glied ($r_1 = 1$) zu berücksichtigen ist.

Der gyrometrische Vektor ist also in diesem Falle von Null verschieden; bei $\nu < \omega$ ist er mit dem Drehimpulsvektor gleichgerichtet; bei $\nu > \omega$ hat er die entgegengesetzte Richtung.

b) Wir gehen jetzt zu dem Falle über, daß die Bahnebene um eine raumfeste Achse — die Richtung des Magnetfeldes — eine langsame Präzession ausführt. Ist die Frequenz dieser Präzession ω_3 genügend klein im Vergleich mit ω_1, so ist es klar, daß ihr Einfluß auf den gyrometrischen Vektor- oder vielmehr seinen zeitlichen Mittelwert $\bar{\mathfrak{g}}$, der allein für die beobachtbaren Erscheinungen maßgebend ist [1]) — sich in erster Annäherung auf die Vernichtung der auf die Präzessionsachse senkrechten Komponente des nach der früheren Methode (d. h. bei Absehen von der Achsenpräzession) berechneten Vektors $\mathfrak{g}$ reduzieren muß. Der neue gyrometrische Vektor $\bar{\mathfrak{g}}$ muß also mit der dem Magnetfeld parallelen Komponente $\mathfrak{g}_H$ des früheren zusammenfallen, und seinem Betrage nach gleich

$$\mathfrak{g}_H = \mathfrak{g} \cos \vartheta \tag{14}$$

sein, wo ϑ den Präzessionswinkel bedeutet. Dabei gilt bekanntlich

$$\cos \vartheta = \frac{J_3}{J_2}. \tag{14a}$$

Zu demselben Ergebnis muß man selbstverständig durch die direkte Behandlung der durch die Achsenpräzession gestörten Bewegung, unter Weglassung der Terme von der Größenordnung ω_3/ω_1 gelangen.

Die dem betrachteten Falle entsprechende Fourierreihe für den Radiusvektor $\mathfrak{r}$ bekommt man am einfachsten dadurch, daß man jede harmonische Komponente der „ungestörten", durch (11b) dargestellten Bewegung in drei andere zerlegt, nämlich zwei zirkulare mit den Frequenzen $\tau_1 \omega_1 \pm \omega_2 + \omega_3$ und $\tau_1 \omega_1 \pm \omega_2 - \omega_3$ (und mit entgegengesetzten Drehungssinnen) und eine lineare, der Präzessionsachse parallele Schwingung mit der unveränderten Frequenz $\tau_1 \omega_1 \pm \omega_2$.

Da die letztere für den gyrometrischen Vektor belanglos ist, so können wir uns auf die Betrachtung der zirkularen Schwingungen beschränken. Die Radien der zwei zur Präzessionsachse senkrechten Schwingungen, welche von einer zur Bahnnormale senkrechten Kreisschwingung mit dem Radius ϱ herrühren, sind

$$\varrho_1 = \frac{\varrho}{2}(1 + \cos \vartheta), \quad \varrho_{-1} = \frac{\varrho}{2}(1 - \cos \vartheta). \tag{14b}$$

[1]) Es sei daran erinnert, daß in unserer Rechnung nur der kohärente Anteil des induzierten elektrischen Moments berücksichtigt war. Dies ist gleichbedeutend mit einer Mittelung über die ungestörte, d. h. dem Fehlen der elektrischen Welle entsprechende Bewegung.

Wenn die ursprüngliche Kreisschwingung sich im positiven Sinne zur Bahnnormale (Einheitsvektor $\mathfrak{f}$) vollzieht, so hat die Schwingung mit dem Radius ϱ_1 einen zur Präzessionsachse (Einheitsvektor $\mathfrak{m}$) positiven, die andere ϱ_{-1} einen negativen Sinn (und umgekehrt). Deshalb erhalten wir anstatt (11c):

$$\left.\begin{aligned}
[\mathfrak{R}'_{\tau_1,1,1}\,\mathfrak{R}''_{\tau_1,1,1}] &= +\,\mathfrak{m}\left(\frac{a_{\tau_1}+b_{\tau_1}}{2}\right)^2\left(\frac{1+\cos\vartheta}{2}\right)^2,\\
[\mathfrak{R}'_{\tau_1 1,-1}\,\mathfrak{R}''_{\tau_1,1,-1}] &= -\,\mathfrak{m}\left(\frac{a_{\tau_1}+b_{\tau_1}}{2}\right)^2\left(\frac{1-\cos\vartheta}{2}\right)^2,\\
[\mathfrak{R}'_{\tau_1,-1,1}\,\mathfrak{R}''_{\tau_1,-1,1}] &= +\,\mathfrak{m}\left(\frac{a_{\tau_1}-b_{\tau_1}}{2}\right)^2\left(\frac{1-\cos\vartheta}{2}\right)^2,\\
[\mathfrak{R}'_{\tau_1,-1,-1}\,\mathfrak{R}''_{\tau_1,-1,-1}] &= -\,\mathfrak{m}\left(\frac{a_{\tau_1}-b_{\tau_1}}{2}\right)^2\left(\frac{1+\cos\vartheta}{2}\right)^2
\end{aligned}\right\} \tag{14c}$$

und dementsprechend anstatt (12a) — für den Fall des oberen Vorzeichens —

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{g}_{H\tau_1} = +\,\mathfrak{m}\frac{e^2\nu}{32}\Bigg\{&\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}+\frac{\partial}{\partial J_2}+\frac{\partial}{\partial J_3}\right)\frac{(a_{\tau_1}+b_{\tau_1})^2(1+\cos\vartheta)^2}{(\tau_1\omega_1+\omega_2+\omega_3)^2-\nu^2}\\
&-\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}+\frac{\partial}{\partial J_2}-\frac{\partial}{\partial J_3}\right)\frac{(a_{\tau_1}+b_{\tau_1})^2(1-\cos\vartheta)^2}{(\tau_1\omega_1+\omega_2-\omega_3)^2-\nu^2}\\
&+\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}-\frac{\partial}{\partial J_2}+\frac{\partial}{\partial J_3}\right)\frac{(a_{\tau_1}-b_{\tau_1})^2(1-\cos\vartheta)^2}{(\tau_1\omega_1-\omega_2+\omega_3)^2-\nu^2}\\
&-\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}-\frac{\partial}{\partial J_2}-\frac{\partial}{\partial J_3}\right)\frac{(a_{\tau_1}-b_{\tau_1})^2(1+\cos\vartheta)^2}{(\tau_1\omega_1-\omega_2-\omega_3)^2-\nu^2}\Bigg\}.
\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die dem unteren Vorzeichen in (12a) entsprechende Formel (der Umdrehungssinn auf der Ellipse a_{τ_1}, b_{τ_1} umgekehrt zum Rotationssinn des Elektrons) erhält man aus (15) durch Vertauschung des Vorzeichens von b_{τ_1} und $\mathfrak{m}$. Vernachlässigt man ω_3 im Vergleich mit $\tau_1\omega_1+\omega_2$ und berücksichtigt die aus (14a) folgenden Formeln:

$$\frac{\partial}{\partial J_3}(1\pm\cos\vartheta)^2 = \mp\frac{2}{J_2}\left(1\pm\frac{J_3}{J_2}\right) = \mp\frac{2}{J_2}(1\pm\cos\vartheta)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial J_2}(1\pm\cos\vartheta)^2 = \mp\frac{2}{J_2}\cos\vartheta\,(1\pm\cos\vartheta),$$

so läßt sich (15) in die Form bringen:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{g}_{H\tau_1} = \mathfrak{m}\frac{e^2\nu}{8}\cos\vartheta\Bigg\{&\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}+\frac{\partial}{\partial J_2}\right)\frac{(a_{\tau_1}+b_{\tau_1})^2}{(\omega_1\tau_1+\omega_2)^2-\nu^2}\\
&-\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}-\frac{\partial}{\partial J_2}\right)\frac{(a_{\tau_1}-b_{\tau_1})^2}{(\tau_1\omega_1-\omega_2)^2-\nu^2}\Bigg\},
\end{aligned}\right\} \tag{15a}$$

was wegen (12a) mit (14) völlig übereinstimmt.

An dieser Stelle sei auf die Tatsache hingewiesen, daß im Grenzfall verschwindender ω_3 die allgemeine Formel (15) versagen muß, weil dabei keine Bevorzugung für irgend eine mit der Ebenennormale nicht zusammenfallende raumfeste Richtung möglich wird, und die Komponente des Vektors $\mathfrak{g}$, welche senkrecht zu einer solchen Richtung steht, von Null verschieden sein muß. Diese aus unserer Formel verschwundene Komponente kann man wieder auffinden, indem man nebst dem kohärenten Anteil des durch das elektrische Wellenfeld induzierten Moments des Atoms noch den inkohärenten Anteil, der einer Frequenz $\nu \pm \omega_3$ entspricht, berücksichtigt[1]).

Die Formel (15a) kann als „nullte" Näherung von (15) für $\omega_3 = 0$ angesehen werden. Die nächsten Näherungen bekommt man durch Reihenentwicklung der Nenner nach Potenzen von ω_3. Es kommt also in erster Näherung zu (15a) noch ein Glied, welches im Falle der Larmorpräzession, deren Frequenz $\omega_3 = \dfrac{eH}{4\pi c m}$ von J_1 und J_2 unabhängig ist, sich folgendermaßen gestaltet (den Einheitsvektor $\mathfrak{m}$ lassen wir weg):

$$\left.\begin{aligned} |\mathfrak{g}_H^{(1)}|_{\tau_1} = &- \frac{e^2 \nu \omega_3}{4 J_2} \sin^2\vartheta \left\{ \frac{(a_{\tau_1} + b_{\tau_1})^2 (\tau_1 \omega_1 + \omega_2)}{\left((\tau_1 \omega_1 + \omega_2)^2 - \nu^2\right)^2} \right. \\ &\left. - \frac{(a_{\tau_1} - b_{\tau_1})^2 (\tau_1 \omega_1 - \omega_2)}{\left((\tau_1 \omega_1 - \omega_2)^2 - \nu^2\right)^2} \right\} \\ - \frac{e^2 \nu \omega_3}{8} (1 + \cos^2\vartheta) &\left\{ \left(\tau_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + \frac{\partial}{\partial J_2} \right) \frac{(a_{\tau_1} + b_{\tau_1})^2 (\tau_1 \omega_1 + \omega_2)}{\left((\tau_1 \omega_1 + \omega_2)^2 - \nu^2\right)^2} \right. \\ &\left. + \left(\tau_1 \frac{\partial}{\partial J_1} - \frac{\partial}{\partial J_2} \right) \frac{(a_{\tau_1} - b_{\tau_1})^2 (\tau_1 \omega_1 - \omega_2)}{\left((\tau_1 \omega_1 - \omega_2)^2 - \nu^2\right)^2} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (15b)$$

Dieses Glied — oder vielmehr die Summe $\sum_{\tau_1=1}^{\infty} (\mathfrak{g}_H^{(1)})_{\tau_1} = \mathfrak{g}_H^{(1)}$ — stellt den dem gewöhnlichen „diamagnetischen" Faradayeffekt entsprechenden Anteil des gyrometrischen Vektors dar, und ist eine Verallgemeinerung des üblichen Ausdrucks (6b) für ein quasielastisch gebundenes Elektron. Setzt man nämlich in (15b) $\omega_2 = 0$ ein, so ergibt sich:

$$|\mathfrak{g}_H^{(1)}|_{\tau_1} = - \frac{e^2 \nu \omega_3}{2 J_2} \sin^2\vartheta = \frac{2 \tau_1 \omega_1 a_{\tau_1} b_{\tau_1}}{\left((\tau_1 \omega_1)^2 - \nu^2\right)^2}$$
$$- e^2 \nu \omega_3 \frac{(1 + \cos^2\vartheta)}{4} \left\{ \frac{\partial}{\partial J_1} \frac{\tau_1 \omega_1 (a_{\tau_1}^2 + b_{\tau_1}^2)}{\left((\tau_1 \omega_1)^2 - \nu^2\right)^2} + \frac{\partial}{\partial J_2} \frac{2 \tau_1 \omega_1 a_{\tau_1} b_{\tau_1}}{\left((\tau_1 \omega_1)^2 - \nu^2\right)^2} \right\}.$$

[1]) Diese Bemerkung verdanke ich Herrn W. Pauli. Ich habe sie durch eine direkte Rechnung tatsächlich verifiziert. Dabei sollten auch die Frequenzen $\nu \pm 2\omega_3$ berücksichtigt werden, aber der entsprechende Anteil des elektrischen Moments gibt keinen Beitrag zu $\mathfrak{g}$.

Im Falle des „klassischen Oszillators" haben wir wegen $\tau_1 = 1$ und der Beziehungen $\omega_1 (a_1^2 + b_1^2) = \frac{J_1}{2\pi^2 m}$, $2\omega_1 a_1 b_1 = \frac{J_2}{2\pi^2 m}$ (siehe oben) folglich:

$$|\mathfrak{g}_H^{(1)}| = -\frac{e^2 \nu \omega_3}{2\pi^2 m (\omega_1^2 - \nu^2)^2},$$

was mit (6b) völlig übereinstimmt $\left(\omega_3 = \frac{eH}{4\pi c m}, \omega_1 = \nu_0\right)$.

c) Zum Schluß dieses Paragraphen wollen wir noch den am Anfang erwähnten allgemeinsten Fall eines Rumpf-Leuchtelektron-Atommodells (z. B. ein Alkaliatom) in einem schwachen Magnetfeld kurz betrachten, wo neben der Präzession der Bahnebene des Leuchtelektrons um die Atomachse noch eine Präzession dieser Achse um die Richtung des Magnetfeldes auftritt. Betrachtet man diesen Fall von einem rein kinematischen Standpunkt aus, so ist klar, daß der Einfluß der letztgenannten Präzession auf den gyrometrischen Vektor — genauer seinen Mittelwert — sich auf die Vernichtung der zum Magnetfeld senkrechten Komponente des feldlosen Wertes $\mathfrak{g}$ reduzieren muß. Bezeichnen wir also den Winkel zwischen der Atomachse und den magnetischen Kraftlinien mit θ, so wird in „nullter Annäherung" der Betrag des neuen der Anwesenheit des Magnetfelds entsprechenden gyrometrischen Feldes $\mathfrak{g}_H$ gleich

$$g_H = g \cos\theta, \tag{16}$$

während seine Richtung der Feldrichtung parallel bleiben muß.

Was nun die dynamische Betrachtungsweise anbetrifft, so würde eine solche nur bei einer direkten Berücksichtigung des Atomrumpfes möglich sein. Das System Leuchtelektron—Atomrumpf kann man, im Anschluß an die Quantentheorie des Zeemaneffekts, durch vier Variablenpaare $w_1 J_1$, $w_2 J_2$, $w_3' J_3'$, $w_4' J_4'$ (entsprechend dem Periodizitätsgrad) charakterisieren, wo $w_1 J_1$ und $w_2 J_2$ ihre frühere Bedeutung beibehalten, während $\frac{J_3'}{2\pi}$ das resultierende Impulsmoment des Leuchtelektrons und des Rumpfes, und $\frac{J_4'}{2\pi}$ die dem Magnetfeld parallele Komponente dieses Impulsmomentes bedeuten; $2\pi w_3'$ und $2\pi w_4'$ sind die entsprechenden Präzessionswinkel, so daß $\frac{dw_3'}{dt} = \omega_3'$ die Frequenz der Präzession der Bahnebene um die Atomachse ist und $\frac{dw_4'}{dt} = \omega_4'$ die Frequenz der (anomalen) Larmorpräzession.

Den Winkel θ kann man unter solchen Umständen durch die Beziehung

$$\cos\theta = \frac{J_4'}{J_3'} \tag{16a}$$

definieren. Aber die frühere Definition des Winkels ϑ durch (14a) erweist sich jetzt als unrichtig, da $\frac{J_3'}{2\pi}$ nicht nur die Achsenprojektion des Elektronendrehimpulses $\frac{J_2'}{2\pi}$, sondern auch die entsprechende Projektion des Rumpfdrehimpulses enthält [1]).

Auf die dynamische Behandlung des betrachteten Falles auf Grund der klassischen Theorie wollen wir nicht eingehen.

Was den kinematischen Charakter der Bewegung anbetrifft, so läßt sich jede zirkulare Komponente der feldlosen Bewegung (mit dem Radius ϱ'), in eine dem Magnetfeld parallele und für uns belanglose lineare Schwingung zerlegen, und in zwei zirkulare mit den Radien $\varrho_1' = \frac{1}{2}\varrho'(1+\cos\theta)$ und $\varrho_{-1}' = \frac{1}{2}\varrho'(1-\cos\theta)$ und entgegengesetzten Drehungssinnen — ebenso wie in dem oben betrachteten Falle. — Im Gegensatz aber zu diesem Falle hat jetzt die „ursprüngliche" Bewegung neben der zirkularen noch lineare harmonische Komponenten, die der Atomachse parallel sind. Jede solche Komponente läßt sich in eine zum Magnetfeld parallele und zwei dazu senkrechte zirkulare Schwingungen zerlegen. Die letzten haben etwas verschiedene Frequenzen, aber gleiche Radien, nämlich $\varrho'' = \frac{1}{2}l'\sin\theta$, wo l' die Amplitude der ursprünglichen linearen Schwingung bedeutet. Daraus könnte man schließen, daß diese zirkularen Schwingungen in nullter Annäherung, d. h. beim Weglassen von Größen erster Ordnung in ω_4, keinen Beitrag zu $\mathfrak{g}_H$ geben sollten. Dieser Schluß erweist sich aber als unrichtig.

Im betrachteten Falle setzt sich jeder einem bestimmten τ_1-Werte entsprechende Term des gyrometrischen Vektors $\mathfrak{g}_H$ zusammen aus vier Gliedern von der Form

$$\mathfrak{m}\frac{e^2\nu}{8}\left\{\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}\pm\frac{\partial}{\partial J_2}\pm\frac{\partial}{\partial J_3'}+\frac{\partial}{\partial J_4'}\right)\frac{\varrho'^2(1+\cos\theta)^2}{(\tau_1\omega_1\pm\omega_2\pm\omega_3'+\omega_4')^2-\nu^2}\right.$$
$$\left.-\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}\pm\frac{\partial}{\partial J_2}\pm\frac{\partial}{\partial J_3'}-\frac{\partial}{\partial J_4'}\right)\frac{\varrho'^2(1-\cos\theta)^2}{(\tau_1\omega_1\pm\omega_2\pm\omega_3'-\omega_4')^2-\nu^2}\right\}, \tag{17}$$

[1]) Bezeichnet man den letzteren durch $\frac{J_R}{2\pi}$, so wird, wie leicht einzusehen,

$$\cos\vartheta = \frac{J_2^2+J_3'^2-J_R^2}{2J_2J_3'}.$$

welche von den zur Atomachse senkrechten zirkularen Schwingungen herrühren ($\tau_3 = \pm 1$), und zwei Gliedern von der Form

$$\mathfrak{m}\frac{e^2\nu}{8}\left\{\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}\pm\frac{\partial}{\partial J_2}+\frac{\partial}{\partial J_4'}\right)\frac{l'^2\sin^2\theta}{(\tau_1\omega_1\pm\omega_2+\omega_4')^2-\nu^2}\right.$$
$$\left.-\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}\pm\frac{\partial}{\partial J_2}-\frac{\partial}{\partial J_4'}\right)\frac{l'^2\sin^2\theta}{(\tau_1\omega_1\pm\omega_2-\omega_4')^2-\nu^2}\right\}, \tag{17a}$$

welche der oben erwähnten Zerlegung der achsenparallelen Schwingung in zwei zirkulare entsprechen ($\tau_3 = 0$). Setzt man $\omega_4' = 0$ und beachtet die Beziehungen

$$\frac{\partial}{\partial J_4'}(1\pm\cos\theta)^2 = \pm\frac{2}{J_3'}(1\pm\cos\theta),$$
$$\frac{\partial}{\partial J_3'}(1\pm\cos\theta)^2 = \mp\frac{2}{J_3'}\cos\theta\,(1\pm\cos\theta),$$
$$\frac{\partial\sin^2\theta}{\partial J_4'} = -\frac{2\cos\theta}{J_3'},$$

so reduziert sich (17) auf

$$\mathfrak{m}\frac{e^2\nu}{2}\cos\theta\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}\pm\frac{\partial}{\partial J_2}\pm\frac{\partial}{\partial J_3'}\right)\frac{\varrho'^2}{(\tau_1\omega_1\pm\omega_2\pm\omega_3')^2-\nu^2} \tag{17b}$$

und (17a) auf

$$-\mathfrak{m}\frac{e^2\nu}{2}\frac{\cos\theta}{J_3'}\frac{l'^2}{(\tau_1\omega_1\pm\omega_2)^2-\nu^2}, \tag{17c}$$

da l' nur von ϑ und nicht von θ abhängt.

Wegen des Auftretens des Faktors $\cos\theta$ kann man die Größen (17b) und (17c) auffassen als die Komponenten in der Feldrichtung von zwei der Atomachse parallelen Vektoren. Dies Resultat ist in voller Übereinstimmung mit Gleichung (16), wenn der „feldlose" gyrometrische Vektor $\mathfrak{g}$ folgendermaßen definiert wird ($\mathfrak{j}$ bedeutet einen der Atomachse parallelen Einheitsvektor):

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{g}_{\tau_1} = \mathfrak{j}\frac{e^2\nu}{2}\Bigg\{&\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}+\frac{\partial}{\partial J_2}+\frac{\partial}{\partial J_3'}\right)\frac{\varrho^2_{\tau_1\,1,\,1}}{(\tau_1\omega_1+\omega_2+\omega_3')^2-\nu^2}\\&-\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}+\frac{\partial}{\partial J_2}-\frac{\partial}{\partial J_3'}\right)\frac{\varrho^2_{\tau_1,\,1,\,-1}}{(\tau_1\omega_1+\omega_2-\omega_3')^2-\nu^2}\\&+\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}-\frac{\partial}{\partial J_2}+\frac{\partial}{\partial J_3'}\right)\frac{\varrho^2_{\tau_1,\,-1,\,1}}{(\tau_1\omega_1-\omega_2+\omega_3')^2-\nu^2}\\&-\left(\tau_1\frac{\partial}{\partial J_1}-\frac{\partial}{\partial J_2}-\frac{\partial}{\partial J_3'}\right)\frac{\varrho^2_{\tau_1,\,-1,\,-1}}{(\tau_1\omega_1-\omega_2-\omega_3')^2-\nu^2}\Bigg\}\\&-\mathfrak{j}\frac{e^2\nu}{2J_3'}\left[\frac{l^2_{\tau_1\,1}}{(\tau_1\omega_1+\omega_2)^2-\nu^2}+\frac{l^2_{\tau_1,\,-1}}{(\tau_1\omega_1-\omega_2)^2-\nu^2}\right].\end{aligned}\right\} \tag{17d}$$

Der in { } eingeklammerte Ausdruck ist dabei vollständig identisch mit dem entsprechenden Ausdruck (15). Dieser Anteil von $\mathfrak{g}$ bedarf deshalb keiner Beanspruchung. Sehr merkwürdig erscheint aber das Auftreten des anderen Anteils (mit den eckigen Klammern, wobei $l_{\tau_1,\pm 1} = \frac{a_{\tau_1} \pm b_{\tau_1}}{2} \sin\vartheta$ bedeutet), welcher den Beitrag der zur Atomachse parallelen linearen harmonischen Schwingungen zum gyrometrischen Vektor darstellt. In der allgemeinen Theorie, die in § 2 entwickelt war, haben wir nämlich gezeigt, daß nur die zirkularen harmonischen Komponenten der Elektronenbewegung einen Beitrag zum Vektor $\mathfrak{g}$ liefern, während die linearen Komponenten belanglos sind (was auch von vornherein einleuchtend erscheint).

Die Erklärung dieses Widerspruches liegt offenbar in der Tatsache, daß unsere allgemeine Theorie, ebenso wie die Kramerssche Formel (7), auf welche sie gegründet ist, nur für nichtentartete Systeme gültig ist. In dem betrachteten Falle eines Alkaliatoms ohne Magnetfeld (oder allgemeiner eines Rumpf-Leuchtelektron-Atoms bei Fehlen irgend eines äußeren Feldes) haben wir aber eine Entartung vor uns, da bei vier Freiheitsgraden, welche einem solchen System zugeschrieben werden, nur drei Periodizitätsgrade auftreten. — Berücksichtigt man neben dem kohärenten auch den inkohärenten Anteil des induzierten elektrischen Momentes, welcher einer Frequenz $\nu \pm \omega_4'$ entspricht, so ergibt sich die zum Magnetfeld senkrechte Komponente des „linearen" Anteils von $\mathfrak{g}$. Bei verschwindender Feldstärke setzt sich diese „Querkomponente" mit der „Längskomponente" (17c) zusammen zu einem konstanten der Atomachse parallelen Vektor, welcher diesen linearen Anteil darstellt.

§ 4. Die quantentheoretische Formel für den gyrometrischen Vektor. Den Übergang von den klassischen Formeln für den gyrometrischen Vektor zum quantentheoretischen kann man auf dieselbe Weise vollziehen, wie es bei Kramers für den Polarisationsvektor $\mathfrak{p}$ geschehen ist. Wir müssen nämlich für die Wirkungsvariable J_k ganze Vielfache der Planckschen Konstante h einsetzen ($J_k = n_k h$) und die Differentialoperationen von der Form

$$\frac{\partial \Phi}{\partial J} = \sum_{k=1}^{f} \tau_k \frac{\partial \Phi}{\partial J_k},$$

wo Φ eine beliebige Funktion der J_k bedeutet, durch die entsprechende Differenzenoperation

$$\frac{1}{h}[\varphi(h(n_k + \tau_k)) - \varphi(h(n_k))]$$

ersetzen. Dabei bekommen wir anstatt der allgemeinen klassischen Formel (10) die folgende quantentheoretische Formel für den gyrometrischen Vektor

$$\mathfrak{g} = \frac{e^2 \nu}{2h}\left(\sum_a \frac{\mathfrak{G}_a}{\nu_a^2 - \nu^2} - \sum_e \frac{\mathfrak{G}_e}{\nu_e^2 - \nu^2}\right), \tag{18}$$

wo ν_a bzw. ν_e die quantentheoretischen Frequenzen sind, welche bei den verschiedenen Übergängen des Atoms von oberen Quantenzuständen in den betrachteten bzw. von den letzteren nach den niederen ausgestrahlt werden.

$\mathfrak{G}_a$ und $\mathfrak{G}_e$ sind die den Vektoren $[\mathfrak{R}'\mathfrak{R}''] = \mathfrak{k}(\varrho'^2 - \varrho''^2)$ entsprechenden quantentheoretischen Größen.

Derselbe Ausdruck für $\mathfrak{g}$ kann selbstverständlich unmittelbar aus der quantentheoretischen Formel für das induzierte elektrische Moment, ebenso wie wir es in § 2 aus der klassischen getan haben, abgeleitet werden. Es ist nämlich nach Kramers[1]), anstatt (7a)

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{4h}\left\{\sum_a \left(\frac{\mathfrak{A}_a(\mathfrak{E}\,\mathfrak{A}_a^*)}{\nu_a - \nu} + \frac{\mathfrak{A}_a^*(\mathfrak{E}\,\mathfrak{A}_a)}{\nu_a + \nu}\right) - \sum_e \left(\frac{\mathfrak{A}_e(\mathfrak{E}\,\mathfrak{A}_e^*)}{\nu_e - \nu} + \frac{\mathfrak{A}_e^*(\mathfrak{E}\,\mathfrak{A})}{\nu_e - \nu}\right)\right\} \tag{18a}$$

zu setzen (die quantentheoretischen Vektoren $\mathfrak{A}$ entsprechen den klassischen $\mathfrak{S}$), woraus sich leicht ergibt

$$i\mathfrak{g} = \frac{\nu}{4h}\left(\sum_a \frac{[\mathfrak{A}_a \mathfrak{A}_a^*]}{\nu_a^2 - \nu^2} - \sum_e \frac{[\mathfrak{A}_e \mathfrak{A}_e^*]}{\nu_e^2 - \nu^2}\right). \tag{18b}$$

Unsere Vektoren $\mathfrak{G}_a$ sind also mit den Kramersschen Vektoren $\mathfrak{A}_a$ durch die Beziehung

$$2ie^2\mathfrak{G}_a = [\mathfrak{A}_a \mathfrak{A}_a^*] \tag{18c}$$

verknüpft (dasselbe gilt selbstverständlich für die e-Übergänge). Wir wollen jetzt ihre Beziehung zu den von Ladenburg eingeführten „Stärken" der entsprechenden Quantenübergänge[2]) feststellen.

Der Mittelwert von $\mathfrak{p}$ für alle Orientierungen des betrachteten Atoms reduziert sich offenbar auf

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{3}(\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33})\,\mathfrak{E},$$

[1]) Kramers und Heisenberg, l. c.

[2]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. 4, 451, 1921; Ladenburg und Reiche, Naturwiss. 11, 584, 1923.

wo die α_{Kk} die Diagonalkomponenten des Polarisationstensors bedeuten, d. h. nach (18a) auf

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{6h}\left(\sum_a \frac{\nu_a (\mathfrak{A}_a \mathfrak{A}_a^*)}{\nu_a^2 - \nu^2} - \sum_a \frac{\nu_e (\mathfrak{A}_e \mathfrak{A}_e^*)}{\nu_e^2 - \nu^2}\right)\mathfrak{E}. \tag{19}$$

Nach Ladenburg (mit der Kramersschen Erweiterung für die Übergänge zu den niederen Quantenzuständen) wird diese Formel folgendermaßen geschrieben:

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2}{4\pi^2 m}\left(\sum_a \frac{\frac{1}{3} f_a}{\nu_a^2 - \nu^2} - \sum_b \frac{\frac{1}{3} f_e}{\nu_e^2 - \nu^2}\right)\cdot \mathfrak{E}. \tag{19a}$$

Daraus folgt

$$(\mathfrak{A}_a \mathfrak{A}_a^*) = \frac{h e^2}{2\pi^2 m \nu_a} f_a. \tag{19b}$$

In dem von uns betrachteten Falle eines einzigen Leuchtelektrons hätten wir bei der klassischen Betrachtungsweise:

$$(\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^*) = e^2 (\mathfrak{R}\,\mathfrak{R}^*) = e^2 (\mathfrak{R}' - i\,\mathfrak{R}'',\ \mathfrak{R}' + i\,\mathfrak{R}'') = e^2 (\mathfrak{R}'^2 + \mathfrak{R}''^2),$$

und nach (9b) und (10c)

$$[\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^*] = e^2 [\mathfrak{R}\,\mathfrak{R}^*] = 2\,i\,e^2 [\mathfrak{R}'\,\mathfrak{R}''] = 2\,i\,e^2\,\mathfrak{R}'\,(\varrho'^2 - \varrho''^2).$$

Denken wir uns die Vektoren $\mathfrak{R}'$ und $\mathfrak{R}''$ also senkrecht zueinander stehend (was immer erlaubt ist), so folgt, da $|\mathfrak{R}'| = \varrho' + \varrho''$ und $|\mathfrak{R}''| = \varrho' - \varrho''$ ist (oder umgekehrt), $\mathfrak{R}'^2 + \mathfrak{R}''^2 = 2(\varrho'^2 + \varrho''^2)$. Wir haben also

$$[\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^*] = i\,\mathfrak{k}\,\frac{\varrho'^2 - \varrho''^2}{\varrho'^2 + \varrho''^2}(\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^*)$$

und folglich für rein zirkulare harmonische Schwingungen (ϱ' oder $\varrho'' = 0$)

$$[\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^*] = i\,\mathfrak{k}\,(\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^*) \tag{19c}$$

und für rein lineare $[\mathfrak{C}\,\mathfrak{C}^*] = 0$ (es sei bemerkt, daß dies Resultat als Spezialfall des letzteren angesehen werden kann, wenn man ausschließlich mit zirkularen Schwingungen operiert und lineare in zwei zirkulare mit gleichen Radien und entgegengesetzten Drehungssinnen zerlegt).

Die obige Beziehung zwischen den inneren und äußeren Produkten der Vektoren $\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{C}^*$ muß offenbar auch für die entsprechenden Kramersschen Vektoren gültig bleiben. Nach (19), (19c) und (18c) findet man also für zirkulare Schwingungen — oder vielmehr für die Quantenübergänge, bei welchen zirkular polarisiertes Licht ausgestrahlt ist — die folgende Formel:

$$\mathfrak{G}_a = \frac{h}{4\pi^2 m}\frac{f_a}{\nu_a}\mathfrak{k}_a. \tag{19d}$$

Daraus ergibt sich nach (18)

$$\mathfrak{g} = \frac{e^2}{8\pi^2 m}\left(\sum_a \frac{\nu}{\nu_a}\frac{f_a \mathfrak{k}_a}{\nu_a^2 - \nu^2} - \sum_e \frac{\nu}{\nu_e}\frac{f_e \mathfrak{k}_e}{\nu_e^2 - \nu^2}\right). \tag{20}$$

Dabei entsprechen die Vektoren $\mathfrak{k}_a$, $\mathfrak{k}_e$ dem Polarisationssinn des bei den a- bzw. e-Übergängen ausgestrahlten Lichtes nach der üblichen Rechtsschraubenregel. Man könnte die Ladenburgschen „Übergangsstärken" als Vektorgrößen auffassen, und einfach

$$\mathfrak{k} f = \mathfrak{f} \tag{20a}$$

setzen.

Vergleichen wir die allgemeine quantentheoretische Formel (20) für $\mathfrak{g}$ mit der allgemeinen Formel der klassischen Theorie in der Gestalt (10a), so ergibt sich das folgende interessante Resultat: die quantentheoretischen Vektoren $\mathfrak{f}$ entsprechen den klassischen Vektoren $\frac{2\pi}{h}\mathfrak{M}_{\omega r}$.

Es sei bemerkt, daß diese Beziehung ein Spezialfall einer allgemeinen Beziehung ist zwischen den „Übergangsstärken" f und den den verschiedenen harmonischen Komponenten der Elektronenbewegung entsprechenden Anteilen der Wirkungsgrößen J. Diese allgemeine Beziehung, welche von Reiche und Thomas aufgestellt wurde, lautet in unseren Bezeichnungen

$$J_k = h\sum_{\omega>0} \tau_k f_{\omega} \tag{20b}$$

wo $f_\omega = \frac{2\pi^2 m}{h} R^2 \omega$ die der Stärke des Überganges $\Delta n_1 = \tau_1, \cdots,$ $\Delta n_f = \tau_f$ $(\omega = \tau_1\omega_1 + \cdots + \tau_f\omega_f)$ entsprechende klassische Größe ist [1]). Es sei ferner daran erinnert, daß die Stärke eines Übergangs im allgemeinen definiert werden kann als das Produkt der Einsteinschen Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs und der Abklingungszeit eines klassischen Oszillators mit der entsprechenden Schwingungsfrequenz. Wenn man die quantentheoretische Dispersionsformel im Sinne der klassischen Theorie interpretieren will, so muß die Stärke eines Überganges durch 3 dividiert als die Anzahl von (quasielastisch und isotrop gebundenen) Elektronen pro Atom mit der entsprechenden Frequenz ν_a betrachtet werden.

§ 5. Die Quantentheorie des Faradayeffektes bei Atomen mit einem Leuchtelektron (Alkaliatomen). Wir gehen jetzt über

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925. In unserem Falle $M = \frac{J_2}{2\pi}$ oder $\frac{J_3}{2\pi}$, $\tau_k = \pm 1$ oder auch Null (wenn man k gleich 2 bzw. 3 setzt).

zur Anwendung der allgemeinen Formel (20) auf die Spezialfälle, welche in § 3 auf Grund der klassischen Theorie behandelt wurden. Dabei werden wir uns, der Einfachheit halber, auf die Berechnung des gyrometrischen Vektors für den Normalzustand beschränken, also nur „a"-Übergänge berücksichtigen. Jeder stationäre Zustand kann im allgemeinsten Falle durch vier Quantenzahlen definiert werden: n (Hauptquantenzahl), k (azimutale Quantenzahl), j (innere Quantenzahl) und m (magnetische oder äquatoriale Quantenzahl), die den Wirkungsvariablen J_1, J_2, J_3, J_4 entsprechen. Die „Stärke" eines Quantenüberganges $(n', k', j', m') \rightarrow (n, k, j, m)$ werden wir durch $f_{n\,k\,j\,m}^{n'\,k'\,j'\,m'}$ und die entsprechende Frequenz durch $\nu_{n\,k\,j\,m}^{n'\,k'\,j'\,m'}$ bezeichnen. Der Normalzustand eines Alkaliatoms wird bei Fehlen des Magnetfeldes oder bei kleiner Feldstärke durch Angabe von n, k und j charakterisiert. Dagegen kann die magnetische Quantenzahl verschiedene Werte annehmen. Dabei kommt zu jedem m-Zustand ein Wahrscheinlichkeits- oder „Gewichtsfaktor" p_m, der von seiner Energie W_m nach der Boltzmannschen Formel

$$p_m = \frac{e^{-\frac{W_m}{kT}}}{\sum_m e^{-\frac{W_m}{kT}}}$$

abhängt. Da $W_m = -\mu H \cos \vartheta = -\mu H \frac{m}{j}$, wo μ das magnetische Moment des Atoms bedeutet, und die Anzahl der möglichen m-Werte bei gegebenem j gleich $2j + 1$ ist [1]), so kann man in erster Annäherung für genügend schwache Felder setzen

$$p_m = \frac{\mu H}{kT} \frac{m}{j(2j+1)}. \tag{21}$$

Die Änderung der Hauptquantenzahl bei einem Quantenübergang $\Delta n = n' - n = \tau_1$ kann beliebig sein; dagegen sind die Änderungen der anderen Quantenzahlen durch die Bedingungen $\Delta k = \pm 1$, $\Delta j = \pm 1, 0$, $\Delta m = \pm 1, 0$ beschränkt. Für den Wert des gyrometrischen Vektors sind nur die Übergänge, bei welchen zirkular polarisiertes Licht ausgestrahlt ist, maßgebend, d. h. bei welchen $\Delta m = \pm 1$ ist; von vornherein aber gibt es keinen Grund, um bei Anwesenheit eines Magnetfeldes den Übergang $\Delta j = 0$ auszuschließen.

---

[1]) Dabei sind die j für Terme mit ungerader Multiplizität ganze Zahlen, dagegen für Terme mit gerader Multiplizität halbzahlig, ebenso wie die magnetischen Quantenzahlen m. In beiden Fällen ist $m_{max} = j$.

Bei starken Magnetfeldern — im Gebiet des Paschen-Back-Effektes — fällt die innere Quantenzahl ab und es bleiben nur die drei Quantenzahlen n, k, m übrig. Dasselbe gilt auch bei schwachen Feldern für den rein fiktiven, aber prinzipiell interessanten Fall der Wasserstoffatome. In diesem Falle kann k beliebige Werte $\leqq n$ annehmen, die als gleich wahrscheinlich (wegen des geringen Energieunterschiedes in den entsprechenden Zuständen) anzusehen sind. Bei Fehlen des Feldes wird der Zustand eines Wasserstoffatoms nur durch n und k charakterisiert.

a) Wir wollen zunächst diesen einfachsten Fall betrachten. Der Anteil des gyrometrischen Vektors, der einem Übergang $(n'k') \to (nk)$ zugeordnet ist, sei bezeichnet durch $\mathfrak{g}_{nk}^{n'k'}$. Da alle diese Teilvektoren mit dem Drehimpulsvektor gleich oder entgegengerichtet sind, so ist es zweckmäßig, sie einfach als positive bzw. negative skalare Größe zu behandeln. Dabei muß das Vorzeichen von $\mathfrak{g}_{nk}^{n'k'}$ mit dem Vorzeichen der Frequenzdifferenz $(\nu_{nk}^{n'k'} - \pi_n^{n'})$ übereinstimmen [1]). Diese allgemeine quantentheoretische Vorzeichenbestimmung fällt mit der entsprechenden klassischen zusammen. Wir wollen im folgenden immer voraussetzen, daß die erwähnte Frequenzdifferenz — und folglich $\mathfrak{g}_{nk}^{n'k'}$ — dasselbe Vorzeichen wie $(k' - k)$ hat. Diese Voraussetzung ist wie bei Wasserstoff, so auch bei allen anderen Atomen (wegen der positiven Sinne der Präzession in der Bahnebene) tatsächlich erfüllt. Es ist also

$$\mathfrak{g}_{nk}^{n'k'} = (k' - k)\,\frac{e^2}{8\pi^2 m}\,\frac{\nu}{\nu_{nk}^{n'k'}}\,\frac{f_{nk}^{n'k'}}{(\nu_{nk}^{n'k'})^2 - \nu^2}\,. \tag{22}$$

Faßt man die beiden Übergänge $k+1 \to k$ und $k-1 \to k$ zusammen, so wird

$$\mathfrak{g}_{nk}^{n'} = \frac{e^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\nu}{\nu_{nk}^{n'k+1}}\,\frac{f_{nk}^{n'k+1}}{(\nu_{nk}^{n'k+1})^2 - \nu^2} - \frac{\nu}{\nu_{nk}^{n'k-1}}\,\frac{f_{nk}^{n'k-1}}{(\nu_{nk}^{n'k-1})^2 - \nu^2}\right). \tag{22a}$$

Diese Formel entspricht unserer früheren klassischen Formel (12a).

b) Bei der Anwesenheit eines Magnetfeldes [2]) setzt sich der Vektor $\mathfrak{g}$ aus einzelnen Summanden $\mathfrak{g}_{nkm}^{n'k'm'}$, welche diesem Felde parallel sind und deren Richtung durch das Vorzeichen von $(\nu_{nkm}^{n'k'm'} - \nu_{nm}^{n'k'})$ bestimmt ist, zusammen. Dabei ist zu beachten, daß die magnetische Zusatzenergie

---

[1]) $\nu_n^{n'}$ bedeutet die Frequenz, welche beim Fehlen der Präzession ausgestrahlt wurde.

[2]) Die nachfolgenden Überlegungen beziehen sich nicht nur auf die Wasserstoffatome, sondern auch auf Alkaliatome, bei welchen die Quanterzahl k eine wesentliche Rolle spielt, für den Fall eines genügend starken Feldes.

eines Elektrons $W_m = -\mu H \cos\theta = -\mu H \frac{m}{k}$ bei positivem μ sich mit wachsendem m vermindern sollte. Da aber wegen der negativen Ladung des Elektrons sein magnetisches Moment μ auch negativ — d. h. dem Drehimpuls entgegengesetzt gerichtet — ist, so muß das Vorzeichen von $(\nu^{n'k'm'}_{nkm} - \nu^{n'k'}_{nk})$ mit dem Vorzeichen von $(m' - m)$ übereinstimmen [1]). Betrachtet man also die mit den magnetischen Kraftlinien gleichgerichteten Vektoren als positive skalare Größe, so kann man setzen

$$\mathfrak{g}^{n'k'm'}_{nkm} = (m' - m)\frac{e^2}{8\pi^2 m}\frac{\nu}{\nu^{n'k'm'}_{nkm}}\frac{f^{n'k'm'}_{nkm}}{(\nu^{n'k'm'}_{nkm})^2 - \nu^2}. \tag{23}$$

Wir führen eine zu (22a) analoge Größe $\mathfrak{g}^{n'k'}_{nkm} = \mathfrak{g}^{n'k'm+1}_{nkm} + \mathfrak{g}^{n'k'm-1}_{nkm}$ ein, welche den Beitrag von zwei zirkular polarisierten Zeemankomponenten einer Linie zum Vektor $\mathfrak{g}$ darstellt [2]). Setzen wir $\nu^{n'k'm\pm1}_{nkm} = \nu^{n'k'}_{nk} \pm \nu_H$, wo $\nu_H = \frac{|e|H}{4\pi cm} > 0$ die Larmorfrequenz (Konstante der Zeemanspaltung) bedeutet, und entwickeln nach Potenzen von ν_H, so ergibt sich für die zwei ersten Terme von $\mathfrak{g}^{n'k'}_{nkm}$ (nullter und erster Ordnung in ν_H):

$$(\mathfrak{g}^{n'k'}_{nkm})^{(0)} = \frac{e^2}{8\pi^2 m}\frac{\nu}{\nu^{n'k'}_{nk}}\frac{f^{n'k'm+1}_{nkm} - f^{n'k'm-1}_{nkm}}{(\nu^{n'k'}_{nk})^2 - \nu^2} \tag{23a}$$

und

$$(\mathfrak{g}^{n'k'}_{nkm})^{(1)} = -\frac{e^2}{4\pi^2 m}\nu\,\nu_H\frac{f^{n'k'm+1}_{nkm} + f^{n'k'm-1}_{nkm}}{\left((\nu^{n'k'}_{nk})^2 - \nu^2\right)^2}$$

$$-\frac{e^2}{8\pi^2 m}\nu\,\nu_H\frac{f^{n'k'm+1}_{nkm} + f^{n'k'm-1}_{nkm}}{(\nu^{n'k'}_{nk})^2\left((\nu^{n'k'}_{nk})^2 - \nu^2\right)}. \tag{23b}$$

Dieser zweite Term stellt den gewöhnlichen „diamagnetischen" Anteil des totalen Faradayeffektes dar. Er unterscheidet sich von dem entsprechenden Ausdruck der klassischen Theorie (15b) durch das Auftreten eines weiteren Gliedes zu dem gewöhnlichen in $1/\nu_a^2 - \nu^2$ quadratischen Gliede, welches der ersten Potenz von $\nu_a^2 - \nu^2$ umgekehrt proportional ist. Dieses Glied macht sich daher nur in relativer Entfernung von der entsprechenden Spektrallinie $\nu_a = \nu^{n'k'}_{nk}$ bemerkbar. Um den tatsächlich beobachteten Faradayeffekt darzustellen, müssen wir noch den Umstand

---

[1]) Dies kann man auch so deuten, daß die Frequenz der Präzession um die Feldrichtung $\nu_H = \frac{eH}{4\pi mc}$ negativ ist.

[2]) Dabei sind zwei Übergänge zu demselben Grundniveau nkm gemeint.

berücksichtigen, daß bei gegebenen, den Normalzustand definierenden Werten von n und k die magnetische Quantenzahl m verschiedene Werte im Intervall $(-k, +k)$ annehmen kann. Der entsprechende Mittelwert von $\mathfrak{g}^{n'k'}_{nkm}$, auf ein einziges Atom bezogen, drückt sich offenbar durch

$$\mathfrak{g}^{n'k'}_{nk} = \sum_{m=-k}^{+k} p_m \, \mathfrak{g}^{n'k'}_{nkm}$$

aus, oder, nach (21), wo j durch k ersetzt werden muß,

$$\mathfrak{g}^{n'k'}_{nk} = a_H \frac{1}{k(2k+1)} \sum_{m=-k}^{k} m \, \mathfrak{g}^{n'k'}_{nkm}, \tag{24}$$

mit der Abkürzung

$$a_H = \frac{\mu H}{k T} \quad (k = \text{Boltzmannsche Konstante}).$$

Beschränkt man sich auf die Größen erster Ordnung in H, so ist diese Mittelung für $\mathfrak{g}^{n'k'}_{nkm})^{(1)}$ unwesentlich. Dagegen ergibt sich für die nullte Näherung, die sonst — d. h. bei der Gleichwahrscheinlichkeit aller m-Werte — keinen Beitrag zum Drehungsvermögen des betreffenden Körpers geben würde, ein von Null verschiedener Wert, nämlich

$$(\mathfrak{g}^{n'k'}_{nk})^{(0)} = \frac{e^2}{8\pi^2 m} \frac{\nu a_H}{\nu^{n'k'}_{nk}} \frac{\sum_{m=-k}^{k} m \left(f^{n'k'm+1}_{nkm} - f^{n'k'm-1}_{nkm}\right)}{k(2k+1)\left((\nu^{n'k'}_{nk})^2 - \nu^2\right)}. \tag{24a}$$

Dieser Wert des gyrometrischen Vektors stellt den von Dorfmann und Ladenburg behaupteten Orientierungsanteil des Faradayeffektes bei paramagnetischen Körpern dar.

Nach der klassischen Theorie sollte man erwarten, daß die Größe (24a) identisch ist mit dem Produkt des ohne Feld durch den gewichteten Mittelwert von $\cos\theta = \frac{m}{k}$, d. h. durch

$$[\overline{\cos\theta}] = \sum_{m=-k}^{k} p_m \frac{m}{k} = a_H \frac{\sum m^2}{k^2 (2k+1)} \tag{24b}$$

berechneten Vektors $\left|\mathfrak{g}^{n'k'}_{nk}\right|_{H=0}$. Trifft diese Forderung auch bei der Quantentheorie zu, so sollte zwischen den Übergangsstärken $f^{n'k'}_{nk}$ und $f^{n'k'm'}_{nkm}$ die folgende Beziehung bestehen:

$$f^{n'k'}_{nk} \sum_{-k}^{+k} \frac{m^2}{k^2} = \pm \sum_{-k}^{k} \frac{m}{k} \left(f^{n'k'm+1}_{nkm} - f^{n'k'm-1}_{nkm}\right), \tag{25}$$

wo das obere Vorzeichen dem Falle $k' = k+1$, und das untere dem Falle $k' = k-1$ entspricht. In Wirklichkeit aber ist, wie wir es sofort

sehen werden, diese Beziehung für kleine Werte von k nur angenähert erfüllt und wird nur für große Werte der Qantenzahlen, d. h. beim Übergang zur klassischen Theorie, streng gültig.

Da die Stärken der verschiedenen Quantenübergänge den Übergangswahrscheinlichkeiten proportional sind, so müssen sie bei genügend kleinen Frequenzdifferenzen (bei den Zeemankomponenten ist diese Bedingung tatsächlich erfüllt) einfach proportional der ausgestrahlten Energie sein. In der klassischen Theorie sind diese Energien proportional den Amplitudenquadraten der entsprechenden harmonischen Schwingungen. — Betrachten wir eine dem Übergang $(n'k') \to (nk)$ zugeordnete zirkulare Schwingung mit dem Radius ϱ. Die ausgestrahlte Energie sei $2C\varrho^2$, wo C einen Proportionalitätskoeffizienten bedeutet. Zerlegt man diese Schwingung in drei andere, die den Übergängen $m' - m = +1, -1, 0$ zugeordnet sind, so sind die entsprechenden Energien gleich

$$E_1 = 2C\varrho^2\left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right)^2, \quad E_{-1} = 2C\varrho^2\left(\frac{1-\cos\theta}{2}\right)^2, \quad E_0 = C\varrho^2\sin^2\theta.$$

Die Summe dieser Energien muß offenbar unabhängig von θ gleich $2C\varrho^2$ bleiben. Dementsprechend setzt man für die Stärke der zugeordneten Quantenübergänge (Summenregel):

$$f^{n'k'm+1}_{nkm} + f^{n'k'm-1}_{nkm} + f^{n'k'm}_{nkm} = f^{n'k'm}_{nkm+1} + f^{n'k'm}_{nkm-1} + f^{n'k'm}_{nkm} = f^{n'k'}_{nk}. \quad (26)$$

Ferner muß im Mittel für verschiedene (als gleichwahrscheinlich betrachte) Orientierungen das ausgestrahlte Licht, nach der klassischen Theorie, für jede Beobachtungsrichtung unpolarisiert bleiben. Dies bedeutet $\frac{1}{2}\overline{E}_1 + \frac{1}{2}\overline{E}_{-1} = \overline{E}_0$, wenn alle Orientierungen erlaubt sind; diese Gleichung ist wegen $\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{3}$ offenbar erfüllt. — Die entsprechende Forderung für die Übergangsstärken (Polarisationsregel) lautet:

$$\frac{1}{2}\sum_{m=-k}^{m=k}\left(f^{n'k'm+1}_{nkm} + f^{n'k'm-1}_{nkm}\right) = \sum f^{n'k'm}_{nkm}. \quad (26\,a)$$

Die Bedingungen (26) und (26 a) sind, wenn man auch dazu die Symmetrieregel $f^{n'k'm'}_{nkm} = f^{n'k'-m'}_{nk-m}$ (gleiche Intensität von entgegengesetzt gleich verschobenen Zeemankomponenten) und die „Randbedingung", d. h. das Verschwinden von $f^{n'k'm'}_{nkm}$ für $|m| = k+1$ oder $|m'| = k'+1$, hinzufügt, noch ungenügend für eine eindeutige Bestimmung der Funktionen $f^{n'k'm'}_{nkm}$ bei gegebener $f^{n'k'}_{nk}$. Verlangt man aber im Anschluß an die klassischen Formeln für E_1, E_{-1}, E_0, daß diese Funktionen quadratisch

in m (oder m/k, wobei $m/k = \cos\theta$ für den Grundzustand nkm ist) seien, so ergibt sich — und zwar, wie es Hönl[1]) und Kronig[2]) gezeigt haben — in ganz eindeutiger Weise:

$$\left.\begin{aligned} f_{nkm}^{n'k+1\,m+1} &= \frac{P}{2}(k+m+1)(k+m+2),\\ f_{nkm}^{n'k+1\,m-1} &= \frac{P}{2}(k-m+1)(k-m+2),\\ f_{nkm}^{n'k+1\,m} &= P(k+1+m)(k+1-m),\\ P &= \frac{f_{nk}^{n'k+1}}{(k+1)(2k+3)} \end{aligned}\right\} \quad (26\,b)$$

und

$$\left.\begin{aligned} f_{nkm}^{n'k-1\,m+1} &= \frac{Q}{2}(k-m)(k-m-1),\\ f_{nkm}^{n'k-1\,m-1} &= \frac{Q}{2}(k+m)(k+m-1),\\ f_{nkm}^{n'k-1\,m} &= Q(k+m)(k-m),\\ Q &= \frac{f_{nk}^{n'k-1}}{k(2k-1)}. \end{aligned}\right\} \quad (26\,c)$$

Setzt man diese Hönlschen Ausdrücke in die rechte Seite der Gleichung (25) ein, so findet man für den Fall $k' = k-1$ volle Übereinstimmung mit der linken. Dagegen bekommt man für den Fall $k' = k+1$ auf die rechte Seite $f_{nn}^{n'k+1}\sum\frac{m^2}{k(k+1)}$, d. h. $\frac{m^2}{k(k+1)}$ anstatt $\frac{m^2}{k^2}$.

Man könnte diese Diskrepanz durch eine Ungenauigkeit der Formeln (26 b) und (26 c) erklären; eine solche Erklärung scheint aber ganz unbegründet zu sein, und es muß daher geschlossen werden, daß zwischen der klassischen Theorie und der Quantentheorie in dieser Hinsicht[3]) ein prinzipieller Gegensatz vorhanden ist.

Die dargestellten Überlegungen, welche sich auf den Fall der Wasserstoff- und Alkaliatome im starken Magnetfeld beziehen, lassen sich — mit gewissen Beschränkungen — auf den Fall der Rumpfatome mit einem Leuchtelektron bei vollständiger Abwesenheit dieses Feldes übertragen.

---

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925; auch Sommerfeld und Hönl, Berl. Akad. 1925, S. 191.

[2]) ZS. f. Phys. **31**, 885, 1925.

[3]) D. h. hinsichtlich der Berechnung des Vektors $\mathfrak{g}$ für orientierte Atome ohne direkte Berücksichtigung des orientierenden Feldes. Vielleicht kann dieser Gegensatz mittels der neuen Quantenmechanik aufgehoben werden.

Dabei muß man nur die magnetische Quantenzahl m durch die innere j ersetzen, und den Gewichtsfaktor p_j durch $2j+1$ — die Anzahl der unzerlegten Zustände, die einem durch nkj charakterisierten Energieniveau zugeordnet sind. Diese Analogie ist aber unvollständig, da ein Rumpfatom ohne Feld ein entartetes System ist. Klassisch könnte man es als Grenzfall eines verschwindenden Feldes behandeln und auf diese Weise den feldlosen Wert des Vektors $\mathfrak{g}$ bestimmen (§ 3c). Wegen des oben erwähnten Gegensatzes zwischen der klassischen Theorie und der Quantentheorie erscheint eine genaue quantentheoretische Bestimmung des gyrometrischen Vektors für Rumpfatome beim Fehlen eines äußeren Feldes als prinzipiell unmöglich (siehe unten).

c) Wir wenden uns daher dem allgemeinen Falle — eines Alkaliatoms (Rumpfatoms mit einem Leuchtelektron) im schwachen Magnetfeld — zu. Dabei setzt sich der gyrometrische Vektor aus dem Felde paralleler Summanden

$$\mathfrak{g}^{n'k'j'm'}_{nkjm} = (m'-m)\frac{e^2}{8\pi^2 m}\frac{\nu}{\nu^{n'k'j'm'}_{nkjm}}\frac{f^{n'k'j'm'}_{nkjm}}{(\nu^{n'k'j'm'}_{nkjm})^2-\nu^2} \tag{27}$$

zusammen, deren Vorzeichen (Richtung) nach derselben Regel wie oben im Falle des normalen Zeemaneffektes definiert werden muß. Dieser Umstand ist nicht ganz offenbar, da jetzt, wegen der verschiedenen magnetischen Aufspaltung der Energieniveaus mit verschiedenen kj, die Differenzen $(\nu^{n'k'j'm'}_{nkjm} - \nu^{n'k'j'}_{nkj}) = (m'g' - mg)\,o_H$ (wo g, g' die Landéschen Aufspaltungsfaktoren bedeuten) ein zu $m'-m$ entgegengesetztes Vorzeichen haben können. Die Rechtfertigung dieses Ansatzes ergibt sich aber für den Fall $j'-j \neq 0$ aus dem Vergleich von (27) mit dem entsprechenden Ausdruck für $\mathfrak{g}^{n'k'j'}_{nkj}$ $[H=0]$[1]) an Hand der Hönlschen Intensitätsformeln. Entwickeln wir nämlich (27) nach Potenzen der Zeemanverschiebung $(m'g'-mg)\,o_H$, und bilden den gewichteten Mittelwert der Glieder nullter Ordnung mit verschiedenen m und zugeordneten m' $(=m\pm 1)$, so bekommen wir nach (27) einen zu (24a) ganz analogen Ausdruck für den Teil des gyrometrischen Vektors, der den Orientierungsanteil des Faradayeffektes bestimmt, nämlich

$$(\mathfrak{g}^{n'k'j'}_{nkj})^{(o)} = \frac{e^2}{8\pi^2 m}\frac{\nu\, a_H}{\nu^{n'k'}_{nk}}\frac{\sum_{m=-j}^{+k} m\,(f^{n'k'j'm+1}_{nkjm} - f^{n'k'j'm-1}_{nkjm})}{j(2j+1)\left((\nu^{n'k'j'}_{nkj})^2-\nu^2\right)}, \tag{27a}$$

[1]) Nach der klassischen Theorie muß erwartet werden, daß dieser Ausdruck durch eine Formel derselben Art wie (23) dargestellt werden kann.

welcher nach den oben angeführten Hönlschen Formeln (26 b) und (26 c) (wobei k durch j ersetzt werden soll) mit dem Produkt des „feldlosen" Vektors $(\mathfrak{g}^{n'k'j'}_{nkj})_{H=0}$ durch den gewichteten Mittelwert von $\cos\theta = \frac{m}{j}$ für $j' = j-1$ exakt für $j' = j+1$ näherungsweise übereinstimmt[1]) Eine solche Übereinstimmung, welche durch das Korrespondenzprinzip gefordert wird, konnte bei einer anderen Bestimmung des Vorzeichens in (27) nicht immer bestehen. Im Falle $j' = j$ braucht die Vorzeichenregel (27) keine besondere Rechtfertigung. Eine solche Rechtfertigung würde auch unmöglich sein, denn die Übergänge $j' - j = 0$ sollten beim Fehlen des Magnetfeldes der Emission von linear, parallel zur Atomachse, polarisiertem Licht entsprechen und würden keinen Beitrag zum gyrometrischen Vektor geben, falls durch das Fehlen des Feldes keine Entartung des betrachteten Systems hervorgerufen wurde.

Wie wir aber in § 3 c) gesehen haben, geben die der Atomachse parallelen harmonischen Komponenten der Elektronenbewegung, nach der klassischen Theorie, in nullter Näherung einen durch (17 c) dargestellten Beitrag zum gyrometrischen Vektor. Will man diesen Vektor ohne Berücksichtigung des Feldes durch eine der Formel (17 d) entsprechende quantentheoretische Formel definieren, so muß man in dem uns interessierenden „linearen" Anteil von $\mathfrak{g}$ die Amplitudenquadrate l'^2 nach der allgemeinen Beziehung (12 b) durch $\frac{h}{4\pi^2 m} \frac{f^{n'k'j}_{nkj}}{\nu^{n'k'j}_{nkj}}$ und J'_3 durch jh ersetzen. Auf diese Weise bekommt man den folgenden quantentheoretischen Ausdruck für den dem Übergang $j' - j = 0$ entsprechenden Anteil des „feldlosen" gyrometrischen Vektors

$$\mathfrak{g}^{n'k'j}_{nkj} = -\frac{e^2}{8\pi^2 m j} \frac{\nu}{\nu^{n'k'j}_{nkj}} \frac{f^{n'k'j}_{nkj}}{(\nu^{n'k'j}_{nkj})^2 - \nu^2}. \qquad (27\,b)$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von den den Übergängen $j' - j = \pm 1$ entsprechenden Ausdrücken [vgl. z. B. die Formel (23), wo die Quanten-

---

[1]) Wenn man statt j, nach Landé $j + \frac{1}{2} = J$ als die innere Quantenzahl betrachtet und $\cos\theta = \frac{m}{J}$ setzt, so ergibt sich in beiden Fällen eine Diskrepanz, nämlich für $J' = J-1$, $\frac{1}{J\left(J-\frac{1}{2}\right)}$ und für $J' = J+1$, $\frac{1}{J\left(J+\frac{1}{2}\right)}$, anstatt von $\frac{1}{J^2}$ $\left(\text{in dem Ausdruck } \Sigma\cos^2\theta = \Sigma\frac{m^2}{J^2}\right)$.

zahl m durch j zu ersetzen ist] nur durch das Auftreten des Faktors $\frac{1}{j}$. —

Wenn die Definition des gyrometrischen Vektors ohne Berücksichtigung des Magnetfeldes quantentheoretisch zulässig wäre, so müßte das Produkt von (27 b) durch den gewichteten Mittelwert von $\cos\theta$ mit (27 a) identisch sein. Es sollte also zwischen den Übergangsstärken f^j_j, f^{jm+1}_{jm} und f^{jm-1}_{jm} (die Indizes n, k lassen wir der Einfachheit halber weg) die folgende zu (25) analoge Beziehung bestehen:

$$-\frac{f^j_j}{j}\sum_{-j}^{+j}\frac{m^2}{j^2}=\sum_{-j}^{+j}\frac{m}{j}\,(f^{jm+1}_{jm}-f^{jm-1}_{jm}). \tag{28}$$

Die Hönlschen Formeln für den betrachteten Fall lauten [1])

$$\left.\begin{aligned} f^{jm+1}_{jm}&=\frac{R}{2}\,(j+m+1)\,(j-m),\\ f^{jm-1}_{jm}&=\frac{R}{2}\,(j-m+1)\,(j+m),\quad f^{jm}_{jm}=R\,m^2,\end{aligned}\right\} \tag{28 a}$$

wobei

$$R=\frac{f^j_j}{j\,(j+1)}.$$

Setzen wir die obigen Ausdrücke für f^{jm+1}_{jm} und f^{jm-1}_{jm} in die rechte Seite von (28) ein, so reduziert sie sich auf

$$-\frac{f^j_j}{j+1}\sum_{-j}^{+j}\frac{m^2}{j^2},$$

unterscheidet sich also von der linearen Seite durch den Faktor $\frac{j}{j+1}$ [2]). Für große Quantenzahlen wird dieser Faktor belanglos; prinzipiell aber

---

[1]) Diese Formeln entsprechen den klassischen Energieverhältnissen

$$E_1:E_{-1}:E_0=\frac{1}{2}\sin^2\theta:\frac{1}{2}\sin^2\theta:\cos^2\theta$$

der zum Magnetfeld senkrechten (zirkularen) Komponenten und der parallelen (linearen) Komponenten einer der Atomachse parallelen linearen Schwingung.

[2]) Nach der Landéschen Normierung muß man (28) durch

$$-\frac{f^J_J}{J}\sum_{-(J-\frac{1}{2})}^{J-\frac{1}{2}}\frac{m^2}{J^2}=\sum_{-(J-\frac{1}{2})}^{J-\frac{1}{2}}\frac{m}{J}\,(f^{Jm+1}_{Jm}-f^{Jm-1}_{Jm})$$

ersetzen. Ersetzt man in den Hönlschen Formeln j durch $J-\frac{1}{2}$ (dabei werden sie mit den Kronigschen identisch), so erhält man auf der rechten Seite dieser

bleibt der oben erwähnte Gegensatz zwischen der klassischen Theorie und der Quantentheorie auch im betrachteten Falle ($j' - j = 0$) bestehen. Es sei bemerkt, daß der Beitrag der Übergänge $j' - j = 0$ zum Orientierungsanteil des gyrometrischen Vektors im Verhältnis zu den Beiträgen, welche von den Übergängen $j' - j = \pm 1$ herrühren, mit wachsendem j abnimmt, d. h. (wegen $j \leqslant k \leqslant n$) im Grenzfall großer Quantenzahlen verschwindet [1]).

Für kleine Quantenzahlen dagegen kann dieser Beitrag sehr beträchtlich werden.

Was den diamagnetischen Anteil des Faradayeffektes anbetrifft, so bestimmt er sich durch den (ungemittelten) Term erster Ordnung von $\mathfrak{g}$. Der Betrag von $\mathfrak{g}^{(1)}$, welcher einer einzelnen Zeemankomponente zukommt, drückt sich dabei durch die folgende zu (23) analoge Formel aus:

$$(\mathfrak{g}^{n'k'j'm'}_{nkjm})^{(1)} = -\frac{e^2}{4\pi^2 m}\, \nu\, \sigma_k (m' - m)(m'g' - mg) \left\{ \frac{f^{n'k'j'm'}_{nkjm}}{[(\nu^{n'k'j'}_{nkj})^2 - \nu^2]^2} + \frac{1}{2}\, \frac{f^{n'k'j'm'}_{nkjm}}{(\nu^{n'k'j'}_{nkj})^2 \left((\nu^{n'k'j'}_{nkj})^2 - \nu^2\right)} \right\}. \tag{29}$$

Der einer bestimmten (unzerlegten) Multiplettlinie entsprechende Betrag von $\mathfrak{g}^{(1)}$ ergibt sich aus (29) durch Summierung nach m und m'.

Zur Erläuterung der Formeln (27 a) und (29) wollen wir sie auf die Berechnung des von den beiden D-Linien des Natriums herrührenden Anteils des gyrometrischen Vektors anwenden.

Es sei daran erinnert, daß man bei Dublettermen mit halbzahligen j und m operieren soll $\left(j_{\max} = k - \frac{1}{2},\ m_{\max} = j_{\max}\right)$.

Gleichung $-\frac{f^J_J}{J} \sum_{-(J-\frac{1}{2})}^{J-\frac{1}{2}} \frac{m^2}{\left(J+\frac{1}{2}\right)\left(J-\frac{1}{2}\right)}$, also $\frac{1}{\left(J+\frac{1}{2}\right)\left(J-\frac{1}{2}\right)}$ anstatt $\frac{1}{J^2}$.

Um eine Übereinstimmung zwischen den beiden Seiten zu erzielen, hätte man in dem betrachteten Falle $\cos\theta = \frac{m}{\sqrt{\left(J+\frac{1}{2}\right)\left(J-\frac{1}{2}\right)}}$ zu setzen (dagegen $\cos\theta = \frac{m}{\sqrt{J\left(J \pm \frac{1}{2}\right)}}$ für den Fall $J' - J = \pm 1$).

[1]) Dasselbe gilt auch in der klassischen Theorie für sehr große Werte des resultierenden Impulsmomentes des Atoms; die durch das Fehlen des Magnetfeldes verursachte Entartung wird praktisch unmerklich.

Nach der klassischen Theorie der Dispersion ist die Anzahl der Elektronen, welche dem D-Dublett zugeordnet sind, gleich 1 (pro Atom). Dies bedeutet nach Ladenburg [1]), daß die Summe der beiden Übergangsstärken f_{D_1} und $f_{D_2} = 3$ ist. Die Erforschung der Dispersionskurve zwischen den beiden Linien (oder die Messung ihrer relativen Intensitäten) ergibt dabei $f_{D_2} = 2 f_{D_1}$, so daß $f_{D_1} = 1$, $f_{D_2} = 2$ zu setzen ist. Dabei ist f_{D_2} eine Abkürzung für das Symbol $f_{1\,1}^{2\,2\,3/2}$ und f_{D_1} für $f_{1\,1}^{2\,2\,1/2}$, welche den Übergängen $(1\,s - 2\,p_1)$ bzw. $(1\,s - 2\,p_2)$ entsprechen.

Nach den Hönlschen Formeln (26 b), wo k durch $j = \frac{1}{2}$ zu ersetzen ist, bekommen wir für die Stärken der σ-Zeemankomponenten von D_2 (im folgenden werden wir bei Indizierung der „f" nur die Zahlen j und m berücksichtigen, also einfach $f_{jm}^{j'm'}$ schreiben):

$$f_{1/2\;1/2}^{3/2\;3/2} = f_{1/2\;-1/2}^{3/2\;-3/2} = 1, \quad f_{1/2\;1/2}^{3/2\;-1/2} = f_{1/2\;-1/2}^{3/2\;+1/2} = \frac{1}{3}.$$

Die entsprechenden Aufspaltungen $m'g' - mg$ sind gleich [2]) $\left(\text{da } g = 2,\ g' = \frac{4}{3}\right) \pm 1$ und $\pm\frac{5}{3}$. Deshalb erhalten wir

$$\sum_{m,\,m'} (m' - m)(m'g' - mg) f_{jm}^{j'm'} = 2\left(1 + \frac{5}{9}\right),$$

und folglich, nach (27 b):

$$\mathfrak{g}_{D_2}^{(1)} = -\frac{7}{9}\frac{e^2}{\pi^2 m} \nu\, o_H \left\{\frac{1}{(\nu_2^2 - \nu^2)^2} + \frac{1}{2}\frac{1}{\nu_2^2(\nu_2^2 - \nu^2)}\right\},$$

wo $\nu_2 = \nu_{D_2}$ bedeutet.

In derselben Weise finden wir für die σ-Komponenten von D_1

$$f_{1/2\;-1/2}^{3/2\;1/2} = f_{1/2\;1/2}^{3/2\;-1/2} = \frac{2}{3}, \quad (m'g' - mg) = \pm\frac{4}{3},$$

$$\sum_{m\,m'} (m' - m)(m'g' - mg) f_{jm}^{j'm'} = 2 \cdot \frac{8}{9},$$

und dementsprechend

$$\mathfrak{g}_{D_1}^{(1)} = -\frac{4}{9}\frac{e^2}{\pi^2 m} \nu O_H \left\{\frac{1}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2} + \frac{1}{2\nu_1^2(\nu_1^2 - \nu^2)}\right\}.$$

---

[1]) D. h. der Summe der Freiheitsgrade eines (quasielastisch gebundenen) Elektrons.

[2]) Siehe z. B. Back und Landé, Zeemaneffekt usw.

Was den Orientierungsanteil von $\mathfrak{g}$ anbetrifft, so bestimmt er sich nach (29a) durch die Summe

$$\sum_m m\,(f_{jm}^{j'\,m+1} - f_{jm}^{j'\,m-1}),$$

welche für D_2 den positiven Wert $\frac{2}{3}$ und für D_1 den entgegengesetzten Wert $-\frac{2}{3}$ erhält. Da $j(2j+1) = 1$, so wird

$$\overline{\mathfrak{g}_{D_2}^{(0)}} = \frac{e^2}{12\pi^2 m}\,\frac{\nu\, a_H}{\nu_2}\,\frac{1}{\nu_2^2 - \nu^2},\quad \overline{\mathfrak{g}_{D_1}^{(0)}} = -\frac{e^2}{12\pi^2 m}\,\frac{\nu\, a_H}{\nu_1}\,\frac{1}{\nu_1^2 - \nu^2},$$

Der Orientierungsanteil des magnetischen Drehungsvermögens bei Na (und anderen Alkalien) muß also außerhalb der D-Dubletts praktisch verschwinden. Innerhalb und in der Nähe der D-Linie wird er neben dem viel stärkeren „diamagnetischen" Anteil, welcher in $\frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2}$ quadratisch ist, kaum bemerkbar sein.

Die Tatsache, daß der Orientierungsanteil des Faradayeffektes von Null verschieden sein kann, wollen wir noch an dem Beispiel des Thalliums erläutern. Dies Element ist dadurch gekennzeichnet, daß sein Normalzustand einem $\mathfrak{p}_2$ (und nicht $\mathfrak{s}$) Energieniveau entspricht. Dabei kommen in Betracht zwei Spektralserien, welche den Übergängen $\mathfrak{p}_2 - \mathfrak{d}_2$ und $\mathfrak{p}_2 - \mathfrak{s}$ entsprechen.

1. Für die Linien $\mathfrak{p}_2 - \mathfrak{d}_2$ ist $j = \frac{1}{2}$, $j' = \frac{3}{2}$. Lassen wir die Stärke des Übergangs $f_{1/2}^{3/2}$ unbestimmt ($= f_1$), so bekommen wir, ebenso wie bei der D_2-Linie des Natriums ($f_1 = 2$): $f_{jm}^{j'm'} = \frac{1}{2} f_1$ für $m' = \pm\frac{3}{2}$ $\left(m = \pm\frac{1}{2}\right)$ und $f_{jm}^{j'm'} = \frac{1}{6} f_1$, für $m' = \mp\frac{1}{2}$ $\left(m = \pm\frac{1}{2}\right)$. Die entsprechenden magnetischen Aufspaltungen $m'g' - mg$ sind gleich $\frac{13}{15}$ bzw. $\frac{11}{15}$.

Daraus folgt für die Ausdrücke, welche den „paramagnetischen" und „diamagnetischen" Anteil des gyrometrischen Vektors bestimmen, nach (27a) und (29),

$$P \equiv \frac{1}{j(2j+1)} \sum m\,(f_{jm}^{j'\,m+1} - f_{jm}^{j'\,m-1}) = \frac{1}{3} f_1,$$

und

$$Q \equiv \sum (m' - m)(m'g' - mg) f_{jm}^{j'm'} = 2 f_1 \left(\frac{1}{2}\cdot\frac{13}{15} + \frac{1}{6}\cdot\frac{11}{15}\right) = \frac{10}{9} f_1,$$

2. Die Linien $\mathfrak{p}_2 - \mathfrak{s}$ sind durch $j = j' = \frac{1}{2}$ charakterisiert. Nach den Formeln (28 a) erhalten wir: $f^{jm'}_{jm} = \frac{2}{3} f_0$ für $m' = \pm\frac{1}{2}$, $m = \mp\frac{1}{2}$ ($f_0 = f^{1/2}_{1/2}$), und $m'g' - mg = \pm\frac{4}{3}$. In diesem Falle wird

$$P = -\frac{2}{3} f_0, \quad Q = \frac{8}{9} f_0.$$

Der Orientierungsanteil des Faradayeffektes bei Thallium ist also wie für die Linien $\mathfrak{p} - \mathfrak{d}$ so auch für die Linien $\mathfrak{p} - \mathfrak{s}$ von Null verschieden, dabei für die ersteren positiv und für die letzteren negativ.

Auf die numerischen Rechnungen für andere Elemente und Serien werden wir hier nicht eingehen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. W. Pauli für manche wertvolle Ratschläge und ständige Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Dem International Education Board, dessen Stipendium meine Auslandsreise ermöglicht hat, bin ich auch besten Dank schuldig.

Hamburg, Januar 1926.

Über den Comptoneffekt bei γ-Strahlen.

Von G. Hoffmann in Königsberg (Pr.).

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1926.)

Messungen an der durch ein starkes Radiumpräparat in Kohle erregten Sekundärstrahlung geben hinsichtlich der Abhängigkeit der Wellenlänge — abgeleitet aus Veränderung des Absorptionskoeffizienten — von der Richtung der Strahlung eine sehr gute Übereinstimmung mit der Compton-Debyeschen Theorie.

Die Messungen der Veränderung der Härte sekundärer γ-Strahlen, die Compton 1921[1]) ausführte und die er später[2]) bei der Zusammenstellung von Messungen zur Prüfung der von ihm aufgestellten Theorie mit Beobachtungen an Röntgenstrahlen vereinigte, sind nur mit mäßig scharfer Strahlenbegrenzung und nur über wenige Winkel durchgeführt. Auch die Absorptionskoeffizienten ließen sich wegen der Kleinheit der Effekte nur mit mäßiger Genauigkeit bestimmen. Ich habe im folgenden versucht, durch Verfeinerung der Meßmethode das experimentelle Material zu ergänzen.

Die Heranziehung von Messungen an harten γ-Strahlen zur Prüfung des Comptoneffektes unterliegt der Schwierigkeit, daß eine direkte Wellenlängenbestimmung der hier in Frage kommenden γ-Strahlen bisher nicht gelungen ist. Daher muß die bei Röntgenstrahlen bewährte Beziehung zwischen Absorption und Wellenlänge auf γ-Strahlen extrapoliert werden, um aus der Absorption die Wellenlänge zu errechnen. Die Berechtigung zu dieser Extrapolation ist durch die kürzlich erschienenen Arbeiten von Ahmad[3]) und Ahmad und Stoner[4]) über Absorption harter γ-Strahlen sehr gestützt worden. Sie bildet auch für die Verwertung meiner Messungen die Grundlage.

1. Apparatanordnung. Die Apparatur benutzt den auch bei früheren Anordnungen[5]) verwandten Drahtionisationsraum, für den vorliegenden Zweck passend geformt, der in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäß eingebaut ist. Es wird so in bekannter Weise die Wandwirkung ausgeschaltet und eine sehr merkliche Steigerung der Meßgenauigkeit schwacher Ionisation erreicht.

---

[1]) A. H. Compton, Phil. Mag. **41**, 760, 1921.
[2]) Derselbe, ebenda **46**, 897, 1923.
[3]) N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 507, 1924.
[4]) N. Ahmad und E. C. Stoner, ebenda **106**, 8, 1924.
[5]) G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **25**, 177, 1924.

Als Strahler diente ein Radiumpräparat von 30 mg Radiumgehalt. Es war zur Elimination der weichen Strahlung stets umgeben von einem Bleimantel von 1 cm Stärke.

Wegen der großen Empfindlichkeit der Meßanordnung war es notwendig, alle direkte Radiumwirkung sorgfältig auszuschalten. Dies wurde in sehr vollkommener Weise bewirkt durch eine Bleipanzerung von 32 cm Stärke, die von meinen Höhenstrahlungsmessungen[1]) herrührte und zu dem vorliegenden Zweck mehr wie ausreichend war. Durch den Bleimantel führte ein exakt hergestellter Spalt von 5 cm Höhe und 1 cm Weite, der 5 cm hinter dem Eingang durch Bleiplatten verschiedener Dicke geschlossen werden konnte. Die zum Einfügen dieser Bleiplatten notwendigen Öffnungen konnten durch exakt schließende Einsatzstücke ausgefüllt werden. Ebenso konnte der ganze Spalt durch genau passende Bleistreifen geschlossen werden. Fig. 1 zeigt die Anordnung im Grundriß und in kleiner Skizze die Anordnung der Drähte N im Ionisationsraume im Aufriß.

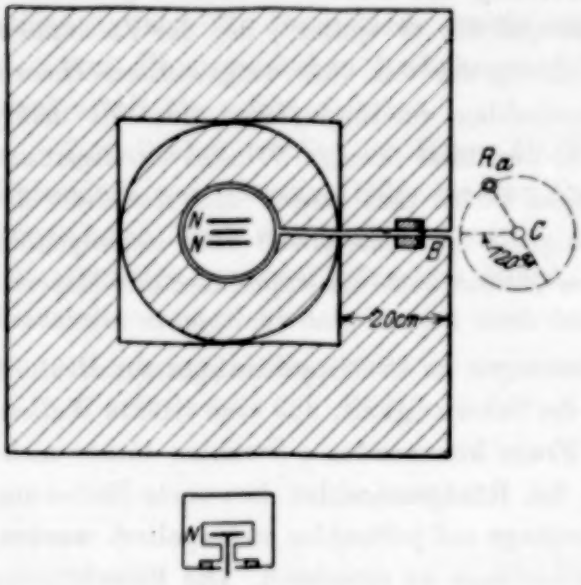


Fig. 1.

Die Streustrahlung ging aus von einem zylindrischen Kohlestab C von 8 cm Länge und 15 mm Durchmesser. Um von störenden Sekundärstrahleneinflüssen möglichst frei zu sein, waren Kohle und Radium an Fäden aufgehängt. Das Radium konnte an einem über einem Teilkreise beweglichen Arm um C herumgeführt werden. Der Abstand der Mitten von Präparat und Sekundärstrahler war bei den Hauptmessungen 10,5 cm. Da stets eine gewisse direkte von der Stellung abhängige Wirkung des Radiums durch Spalt und Absorptionsschirm hindurch vorhanden war, wurde stets abwechselnd mit und ohne C-Strahler beobachtet und die C-Wirkung durch Differenzbildung ermittelt; meistens wurde, um alle Apparaturänderungen auszuschalten, die Beobachtung mit Strahler zwischen zwei äußerlich gleiche Messungen „Radium allein“ eingeschlossen. Die

[1]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **26**, 40 und 669, 1925.

Elektrometerbewegungen wurden photographisch registriert und die Strahlerposition alle 15 bis 20 Minuten gewechselt.

Sehr wesentlich wurde die Meßgenauigkeit dadurch gesteigert, daß die Ionisationsströme kompensiert wurden. Die Kompensationsvorrichtung bestand aus einem großen Walzenwiderstand mit Uhrwerkantrieb (300 Ohm, 100 Windungen, Antriebsgeschwindigkeit etwa eine Umdrehung in einer Viertelstunde), der von einem genau einregulierten gemessenen Strom von 10 bis 100 mA durchflossen wurde. Die zwischen einem Schleifkontakt und dem Ende des Walzendrahtes vorhandene Spannung ist der an das Netz N geschalteten konstanten Spannung vorgeschaltet in dem Sinne, daß bei Bewegung der Walze das Potential von N mit gleichförmiger, passend eingestellter Geschwindigkeit abnimmt und so der Ionisationsstrom durch Influenzwirkung kompensiert wird. Durch diese Anordnung ist es möglich, sehr verschiedene Ströme mit großer Genauigkeit elektrometrisch zu messen. Der Kapazitätskoeffizient zwischen N und der Auffangelektrode war nach früher angegebenen Methoden [1]) bestimmt, so daß die Ströme in $\frac{\text{EQ}}{\text{sec}}$ (elektrische Elementarquanten pro sec) angegeben werden konnten. Die Elektrometerempfindlichkeit betrug $7150\ \frac{\text{EQ}}{\text{mm}}$.

2. Messungen. Welche Meßgenauigkeit sich mit dieser Anordnung erzielen läßt, geht aus der in folgender Tabelle mitgeteilten Probe hervor. Der bei genauen Messungen störende Umstand, daß das Elektrometer nach Aufhebung der Erdung und Anlegen der Duantenspannung in den ersten Minuten einen etwas anderen Gang zeigt wie später — Isolatorennachwirkung —, ist durch die Anwendung der Kompensation ausgeschaltet, da das Elektrometer stundenlang nicht geerdet zu werden braucht. Es bleiben thermische und mechanische Schwankungen, gegen die entsprechende Vorkehrungen getroffen wurden. Eine gewisse Unruhe der Elektrometerkurve ist auch bedingt durch Schwankungen der $\beta\gamma$-Strahlenionisation und schließlich kann auch manchmal die Ionisation, die durch ein α-Teilchen bewirkt ist, das nur mit wenigen Millimetern Bahnlänge in den Ionisationsraum hineingelangte, sich nicht genügend als Stoß hervorheben und daher versehentlich in den gleichförmigen Gang miteingerechnet werden. Verwendet man Summierungen über etwa 1000 sec und mißt die Neigungen auf 1 mm genau, so ist mit einer Genauigkeit

[1]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **15**, 360, 1914.

der Einzelmessung von $\frac{7000\,\text{EQ}}{1000\,\text{sec}} = 7\,\frac{\text{EQ}}{\text{sec}}$ zu rechnen. Da es sich aber nicht um systematische Fehlerquellen handelt, so gibt Mittelwertbildung aus gehäuften Beobachtungen eine weitere Steigerung der Meßgenauigkeit.

Tabelle 1.

Registrierung Nr. 286. Ra gegen C in 90°-Stellung.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Pb mm	ΔE mm in 10 Min.	J_E EQ/sec	J EQ/sec	J_0 EQ/sec	J_C EQ/sec	S	log S
0	0	— 13,8	— 160	380				
C	0	+ 17,3	+ 200	740	374	366	100	2,000
0	0	— 14,8	— 173	367				
0	1	— 15,9	— 184	356				
C	1	+ 2,8	+ 32	572	362	210	57	1,754
0	1	— 14,8	— 172	368				
0	2	— 16,2	— 188	352				
C	2	— 2,0	— 23	517	356	161	44	1,644
0	2	— 15,5	— 180	360				
0	5	— 15,8	— 183	357				
C	5	— 12,1	— 140	400	358	42	11,5	1,060
0	5	— 15,5	— 180	360				

$$1\,\text{mm/min} = 116\,\frac{\text{EQ}}{\text{sec}};\quad J_{\text{Komp.}} = 540\,\frac{\text{EQ}}{\text{sec}}$$

$$\mu_{90^0} = 4{,}3.$$

Kolonne 1 zeigt den Wechsel von Beobachtungen mit und ohne C-Strahler. Kolonne 2 die Dicke der bei B (Fig. 1) eingesetzten Bleischirme in Millimetern. Kolonne 3 die aus den Registrierungen ermittelte Elektrometerbewegung auf 10 Minuten als Einheit reduziert. Hieraus berechnet sich in Kolonne 4 der auf das Elektrometer übergehende Strom in $\frac{\text{EQ}}{\text{sec}}$, und durch Hinzufügung des für alle Messungen in gleicher Größe gehaltenen Kompensationsstromes $J_{\text{Komp.}}$ ergibt sich in Kolonne 5 der durch den Ionisationsraum gegangene Strom. Kolonne 6 enthält den Mittelwert der „Radium allein"-Beobachtungen und 7 durch Differenzbildung die Wirkung des Strahlers. In 8 sind die relativen Intensitäten eingetragen, dazu die Logarithmen in Kolonne 9.

Die Fig. 2 enthält in leicht verständlicher Darstellung die Ergebnisse aller Registrierungen zusammengefaßt. Als Abszisse ist die Dicke des Bleischirmes, als Ordinate dazu der Logarithmus der Intensität (log S) aufgetragen; dabei sind, um ein übersichtliches Bild zu gewinnen, die

Nullpunkte für die Messungen bei den verschiedenen Winkeln zwischen direktem und gestreutem Strahl um gleiche Strecken verschoben.

3. Vergleich mit der Theorie. A. Änderung der Wellenlänge. Die von der Kohle ausgehende Sekundärstrahlung wird in dem Absorptionsschirm teils gestreut (σ) — weitere Verwandlung der Energie

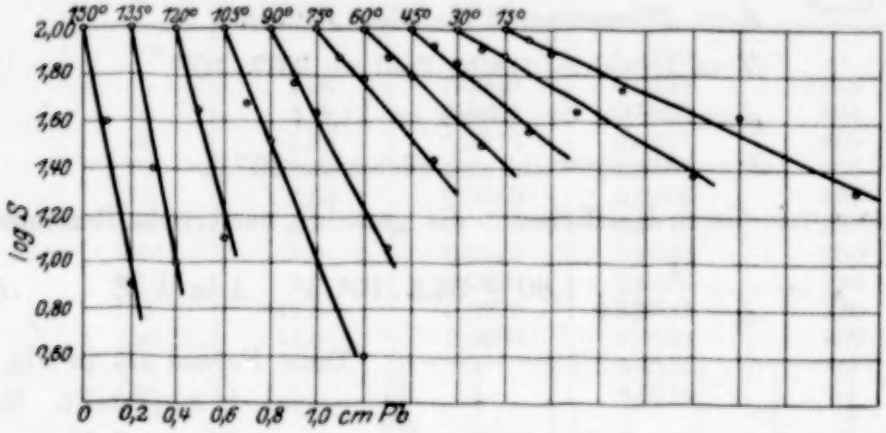


Fig. 2.

in Strahlung anderer Wellenlänge und in Bewegung von Rückstoßelektronen (Comptonprozesse) —, teils völlig absorbiert (τ) — Umwandlung in Elektronenbewegung (Photoelektronen). Die Gesamtabsorption ist also zu zerlegen:

$$\mu = \sigma + \tau, \tag{1}$$

für σ setzen wir mit Compton

$$\sigma = \frac{1}{1 + 2\frac{\Lambda}{\lambda}}\sigma_0; \text{ hierin ist } \Lambda = \frac{h}{mc} = 0{,}0242 \text{ Å.-E.} \tag{2}$$

σ_0 der Wert der klassischen Streuung für ein Elektron.

$$\sigma_0 = \frac{8\pi}{3}\cdot\frac{e^4}{c^4 m^2} = 6{,}64 \cdot 10^{-25}, \tag{3}$$

für τ setzen wir

$$\tau = b \cdot \lambda^3 Z^3. \tag{4}$$

In diese experimentell für Röntgenstrahlen gut erprobte Formel, die kürzlich auch von Kramers[1]) in die Theorie bineingearbeitet ist, setzen wir mit Ahmad (l. c.) den von Richtmyer aus Röntgenstrahlenmessungen abgeleiteten Wert ein

$$b = 2{,}29 \cdot 10^{-2}. \tag{5}$$

[1]) H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923

Der so erhaltene Absorptionskoeffizient (μ_e) bezieht sich auf das einzelne Elektron; der experimentell bestimmbare, auf das Zentimeter bezogene Wert μ ergibt sich zu

$$\mu = \frac{Z \cdot N \cdot \varrho}{A} \cdot \mu_e \tag{6}$$

hierbei ist

Z = Atomnummer, für Blei: $Z = 82$,
N = Loschmidtsche Zahl = $6{,}07 \cdot 10^{23}$,
ϱ = Dichte des Bleies = 11,3,
A = Atomgewicht des Bleies = 207,2.

Es ist dann mit diesen Koeffizienten die gesuchte numerische Beziehung:

$$\mu = \frac{\lambda}{\lambda + 0{,}0484}\, 1{,}80 + 34{,}2 \cdot 10^3 \cdot \lambda^3, \quad \lambda \text{ in Å.-E.} \tag{7}$$

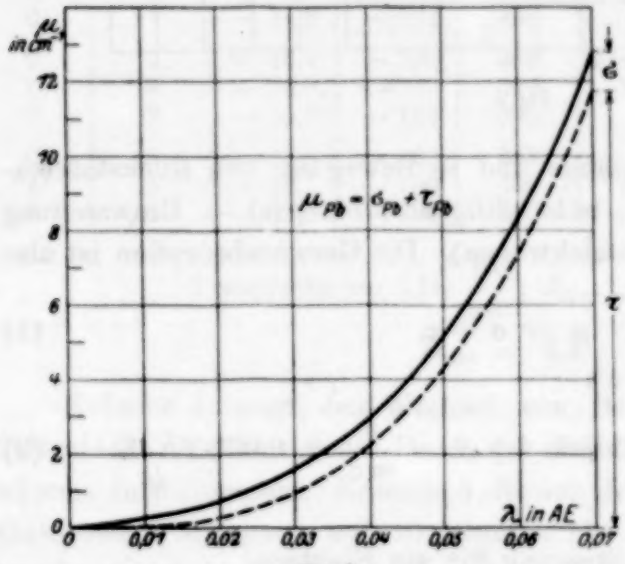


Fig. 3.

Diese Formel ist in Fig. 3 graphisch dargestellt. Man erkennt hier, daß für kurze Wellen selbst für Blei der Anteil der Streuabsorption σ gegen die wahre Absorption τ sehr merkliche Beträge annimmt. Da aber der Absorptionsschirm (vgl. Fig. 1) so eingebaut ist, daß die von ihm ausgehende Streustrahlung im wesentlichen von den umgebenden Bleimassen absorbiert wird — körperlicher Winkel des Spaltes nach der Gefäßseite zu = 0,000 55 —, so ist die Ableitung der λ-Werte durch Einsetzen der gemessenen Werte μ in (7) einwandfrei.

Das Resultat ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

Neben den so abgeleiteten λ-Werten der Spalte 3 sind in 4 die Zahlwerte eingesetzt, die sich gemäß der Compton-Debyeschen Theorie berechnen aus

$$\lambda = 0{,}0230 + 0{,}0242\ (1 - \cos \Theta). \tag{8}$$

Die in die Formel (8) eingesetzte Primärwellenlänge 0,0230 ist so gewählt, daß ein möglichst guter Anschluß an das Beobachtungsmaterial erfolgt; die Abweichungen betragen meist nur wenige Prozente.

In Fig. 4 sind in Anlehnung an die entsprechende Figur in der grundlegenden Arbeit von Debye[1]) die Resultate übersichtlich zur Darstellung gebracht.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5
Θ	$\mu_{beob.}$	$\lambda_{abgel.}$	$\lambda_{ber.}$	$J_{beob.}$
0^0	—	—	0,0230	—
15	1,02	0,0240	0,0238	1336
30	1,38	0,0280	0,0262	901
45	1,84	0,0320	0,0301	609
60	2,20	0,0345	0,0352	500
75	2,63	0,0380	0,0409	450
90	4.3	0,0465	0,0472	366
105	5,6	0,0515	0,0534	280
120	9.2	0,0620	0,0593	235
135	11,5	0,0675	0,0643	220
150	11,8	0,0680	0,0681	209
165	—	—	0,0705	—
180	—	—	0,0714	—

Die gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie gibt zugleich eine Stütze für die Berechtigung der benutzten λ, μ-Beziehung.

B. Intensitätsverteilung.

Die Frage der Intensitätsverteilung der Streustrahlung ist nach der schönen zusammenfassenden Darstellung von G. Wentzel, „Die Theorien des Comptoneffektes“[2]), vom theoretischen Standpunkte aus besonders interessant, weil sich hier wichtige Entscheidungen treffen lassen. Es sind hier aber recht beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden, weil die Intensitätsvergleichung von Strahlungen verschiedener Wellenlänge gefordert wird. Meine diesbezüglichen Beobachtungen sind in Tabelle 2, Spalte 5 enthalten. Es sind unmittelbar die beobachteten Ionisationsströme angegeben, wie sie ohne Vorsatzbleischirm bei B ermittelt wurden. Die Messungen zeigen das bekannte Überwiegen der Vorwärtsstrahlung und geben im wesentlichen ein mit den Beobachtungen von Compton[3]) und Kohlrausch[4])

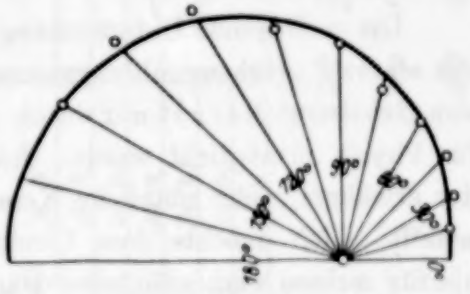


Fig. 4.

[1]) P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.
[2]) G. Wentzel, Phys. ZS. **26**, 436, 1925.
[3]) A. H. Compton, Phil. Mag. **41**, 749, 1921.
[4]) K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **128**, 853, 1919; Phys. ZS. **21**, 193, 1920.

übereinstimmendes Bild. Der Abfall auf Seite der rückwärtigen Strahlung ist jedoch nicht so scharf wie bei Compton, was sich aus der Verschiedenheit der benutzten Ionisationskammern erklärt.

Die beobachtete Intensitätsverteilung hängt ferner ab von den Dimensionen des Sekundärstrahlers; die Dicke der für die Strahlung wirksamen Schicht könnte man aus der experimentell bestimmten Größe der Absorption in Rechnung setzen. Eine weitere Korrektion wird bedingt durch die Absorption, die die Strahlung erfährt beim Eintritt in das Ionisationsgefäß, in unserem Falle durch die 1,5 mm dicke Messingwand. Um eine vorläufige Orientierung zu gewinnen, habe ich Intensitätsvergleichungen ausgeführt bei Veränderung des Gasdruckes im Ionisationsraum. Vielleicht gelingt es späterer systematischer Untersuchung, hier weiter vorzudringen.

Bei Beobachtungen des Comptoneffektes im Röntgenstrahlengebiet findet man neben der verschobenen Linie die ursprüngliche Wellenlänge. Hiervon ist beim Auffallen von γ-Strahlen auf Kohle nichts zu beobachten. Innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit sendet der Sekundärstrahler seitlich keine Strahlung aus, deren Wellenlänge gleich der Primärstrahlung ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde ausführbar durch die Benutzung des starken „Höhenstrahlungspanzers", dessen Beschaffung auf Anregung von Geheimrat Nernst mir durch die Mittel des Kaiser Wilhelm-Instituts für Physik ermöglicht wurde. Aus Mitteln dieses Instituts wurde auch der erwähnte, sehr nützliche Kompensationsstrom-Walzenwiderstand beschafft. Ich möchte dem Direktorium des Kaiser Wilhelm-Instituts hierfür meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Für die leihweise Überlassung des wertvollen Radiumpräparates danke ich Herrn Geheimrat Matthes-Königsberg.

Königsberg (Pr.), Physikalisches Institut der Universität.

Über das Spektrum des Wasserstoffs.

Von **A. Sommerfeld** und **A. Unsöld** in München.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 5. Februar 1926.)

Im Anschluß an S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck wird das Spektrum des Wasserstoffs nach dem Schema der Alkalien aufgefaßt. Die relativistische Formel der Niveau-Differenzen bleibt dabei natürlich erhalten, aber die Niveaus sind anders als ursprünglich mit Quantenzahlen zu beziffern. Dadurch wird es möglich, nicht nur die Auswahlregeln zu berichtigen, sondern auch die Intensitäten in einfachster Weise ganzzahlig zu berechnen, in voller Übereinstimmung mit Paschens Aufnahmen von He^+, $\lambda = 4686$ (§ 1). Eine von Gehrcke-Lau und G. Hansen festgestellte Intensitäts-Anomalie der Balmerlinien wird auf die Metastabilität des $2s$-Terms zurückgeführt (§ 2). Vor allem aber gelingt es, den besonders von Försterling und Hansen studierten Paschen-Back-Effekt bei H_α aufzuklären (§ 3).

Die Wasserstoffähnlichkeit der Röntgenspektren in Hinsicht auf die relativistischen Niveaudifferenzen ist seit langem bekannt. Die Analogie der Röntgenspektren mit den Alkalispektren ist von Landé einerseits, von Millikan und Bowen andererseits hervorgehoben worden. Den Schluß, daß mithin auch das Wasserstoffspektrum nach dem Quantenschema der Alkalispektren aufzufassen sei, haben kürzlich Goudsmit u. Uhlenbeck gezogen[1]). Die spektralen Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems werden hierdurch bis zum ersten Anfang desselben ausgedehnt: So wie das neutrale Heliumspektral den Erdalkalien gleicht (zwei Außenelektronen, Singulett- und Triplettsystem), so treten das ionisierte Helium und der Wasserstoff den Alkalien (ein Außenelektron) an die Seite und besitzen wie diese ein Dublettsystem.

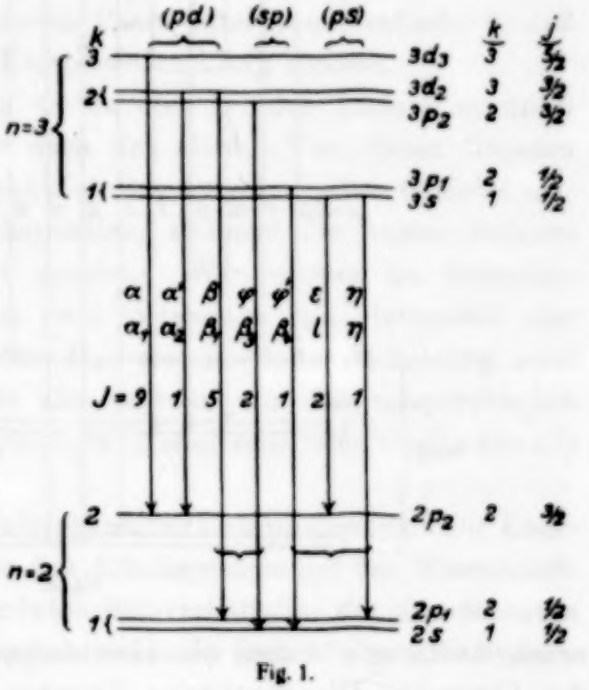


Fig. 1.

[1]) S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, Opmerking over de spectra van Waterstof en Helium, Physica **5**, 266, 1925. Zusatz bei der Korrektur: Vgl. auch J. C. Slater, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 732, 1925. Der Standpunkt von Slater deckt sich ganz mit dem von Goudsmit und Uhlenbeck und nähert sich in bezug auf den Paschen-Back-Effekt dem unsrigen.

Die Fig. 1 und 2 stellen die neue Auffassung an dem Beispiel von H_α, $\lambda = 6563$, $\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)$ und von He^+, $\lambda = 4686$, $\nu = 4R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2}\right)$ dar. Je zwei dicht untereinander gezeichnete Niveaus fallen in Wirklichkeit zusammen und besitzen nach der älteren Auffassung gleiche azimutale Quantenzahlen k (linke Seite der Figuren). Nach der

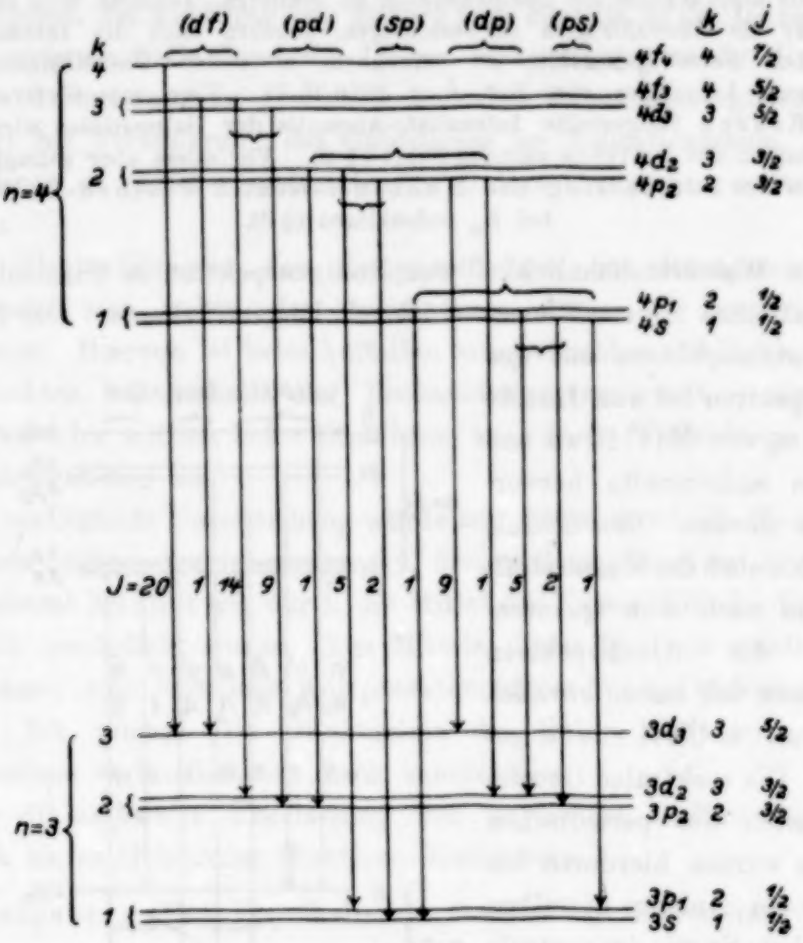


Fig. 2.

neuen Auffassung tragen sie verschiedene k aber gleiche j (rechte Seite der Figuren). Die zugehörige Termbezeichnung im Sinne der Alkalispektren ist ebenfalls rechts vermerkt (Index der Terme $= j + {}^1/_2$). Die Kombinationsmöglichkeiten werden nun bei der neuen Quantenbezifferung andere als bei der alten. Während letztere auf Grund der Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ bei den Balmerlinien drei Komponenten ergab, liefert Fig. 1 auf Grund der Auswahlregeln $\Delta k = \pm 1$, $\Delta j = \pm 1$ oder 0 und auf Grund der neuen Quantenbezifferung bei H_α (und ebenso

bei den anderen Balmerlinien) sieben erlaubte Übergänge, welche in die am oberen Rande der Figur angedeuteten Gruppen $(p\,d)$ mit drei Komponenten, $(s\,p)$ und $(p\,s)$ mit je zwei Komponenten zerfallen. Diese Übergänge entsprechen eindeutig den Röntgenlinien $M \rightarrow L$; die ihnen in diesem Sinne zukommenden Bezeichnungen sind in der Mitte der Übergangspfeile eingetragen (obere Zeile erweiterte Moseleysche, untere Siegbahnsche Bezeichnungsweise). Von diesen sieben Übergängen sind aber im Falle des Wasserstoffs zweimal zwei Übergänge unter sich identisch, nämlich die in der Figur zusammengeklammerten, da sie gleichem Anfangs- und Endniveau entsprechen, so daß nur fünf wirklich verschiedene Komponenten übrig bleiben. Ähnliches gilt von den He^+-Linien. Während die alte Auffassung fünf erlaubte Übergänge lieferte, zeigt Figur 2 auf Grund der abgeänderten Quantenzahlen im Ganzen 13 mögliche Übergänge, welche in die drei Gruppen $(d\,f)$, $(p\,d)$, $(d\,p)$ mit je drei Komponenten und in die zwei Gruppen $(s\,p)$, $(p\,s)$ mit je zwei Komponenten zerfallen. Von diesen 13 Übergängen werden die fünf in Fig. 2 zusammengeklammerten Paare unter sich identisch, so daß hier acht wirklich verschiedene Komponenten übrig bleiben.

Nach der neuen Auffassung treten also bei der Linie $\lambda = 4686$ drei Komponenten mehr auf als nach der alten. Von diesen konnten bereits Goudsmit und Uhlenbeck an den Paschenschen Gleichstromaufnahmen eine Komponente sicherstellen, während die beiden anderen von stärkeren Linien überdeckt werden. Wir werden im folgenden diesen Schluß erhärten, indem wir allgemein die Intensität der Komponenten angeben. Auch für H_α, wo die neue Auffassung zwei Komponenten mehr ergibt als die alte, werden wir den entsprechenden Nachweis aus den äußerst sorgfältigen Aufnahmen von G. Hansen[1]) erbringen.

1. Die Intensität der Feinstrukturkomponenten. Die Übertragung der Intensitätsregeln von den Alkalispektren auf das Wasserstoffspektrum liefert zunächst für die Intensitätsverhältnisse der Komponenten innerhalb der einzelnen Gruppen und in der Reihenfolge wachsender ν geschrieben:

$(s\,p)$	$(p\,s)$	$(p\,d)$	$(d\,p)$	$(d\,f)$
1 : 2	2 : 1	1 : 9 : 5	5 : 9 : 1	1 : 20 : 14.

Diese Zahlen sind in den Fig. 1 und 2 in der Mitte der Übergangspfeile eingetragen. Wir behaupten aber darüber hinaus, daß sie in unserem

[1]) G. Hansen, Die Feinstruktur der Balmerlinien, Ann. d. Phys. 78, 558, 1925.

besonderen Falle auch für Komponenten verschiedener Gruppen oder „Multipletts" gelten, daß also der Proportionalitätsfaktor von Gruppe zu Gruppe gleich 1 zu wählen ist. Wir begründen dies mit einer Arbeit von W. Heitler[1]), welche — durch geeignete Festsetzung über die als statistisch unabhängig zu behandelnden Prozesse — aus der Bose-Einsteinschen Statistik die Summenregeln von Burger-Dorgelo ableitet. (Aus der gewöhnlichen Statistik ist dies, wie l. c. gezeigt wird, unmöglich.)

Die Formel von Heitler lautet für einen Übergang $1 \to 2$ oder $2 \to 1$:

$$J = F(E_1, E_2)\, g_1\, g_2.$$

Hier bedeuten E_1, E_2 die Energieniveaus, g_1, g_2 die statistischen Gewichte der Zustände 1 und 2. Auf die in den Gewichten des Anfangs- und Endzustandes symmetrische Form dieses Ausdruckes, welche dem allgemeinen Charakter der Utrechter Intensitätsmessungen entspricht, sei besonders hingewiesen. In unserem Falle, wo die Energieniveaus unterteilt sind, wollen wir unter g_1, g_2 die Gesamtgewichte des Anfangs- und Endzustandes verstehen, also die Unterteilungen in beiden Energieniveaus zusammengeschoben denken. (Indem man die Zusammenschiebung nur an den Anfangs- oder nur an den Endniveaus eines Multipletts vornimmt, erhält man gerade die genannten Summenregeln.)

Das besondere unseres Feinstrukturfalles besteht nun darin, daß die Energiewerte E_1, E_2 der verschiedenen Zustände s, p, d, f... (bei gleicher Hauptquantenzahl n, aber verschiedenem k) einander so nahe liegen, daß der Faktor $F(E_1, E_2)$ als identisch für alle Feinstrukturkomponenten behandelt werden kann. Er fällt daher bei der Bildung der Intensitätsverhältnisse heraus. Infolgedessen wird die Gesamtintensität jedes Multipletts $(s\,p)$, $(p\,d)$... proportional dem Produkt der Gewichtssummen g_1 und g_2, welche ihrerseits gleich der Summe der Quantengewichte[2]) $2j+1$ der unterteilten Niveaus sind. Dieser Forderung genügen aber gerade die zu Anfang dieses Paragraphen angegebenen Intensitätszahlen vermöge ihrer Ableitung aus den Summenregeln. Es ist z. B. für das Dublett $(s\,p)$:

$$1 + 2 = \tfrac{1}{4} \cdot 2\,(2 + 4),$$

für das Multiplett $(p\,d)$:

$$1 + 9 + 5 = \tfrac{1}{4}\,(2 + 4)\,(4 + 6) \text{ usw.}$$

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 101. 1926.

[2]) Bei Anwendung dieser Formel ist natürlich j im Dublettsystem halbzahlig zu rechnen (vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 590); z. B. für die beiden p-Terme: $j = \frac{1}{2}$ und $j = \frac{3}{2}$ also $2j+1 = 2$ bzw. 4, ebenso für den s-Term: $j = \frac{1}{2}$, $2j+1 = 2$.

Jene Intensitätszahlen können also unter sich nunmehr als normiert gelten[1]).

Indem wir sie mit der Erfahrung vergleichen, prüfen wir umgekehrt unsere Normierung und unsere Auffassung von den Quantengewichten. Dies geschieht in Fig. 3, zunächst für die Linie $\lambda = 4686$, Paschens

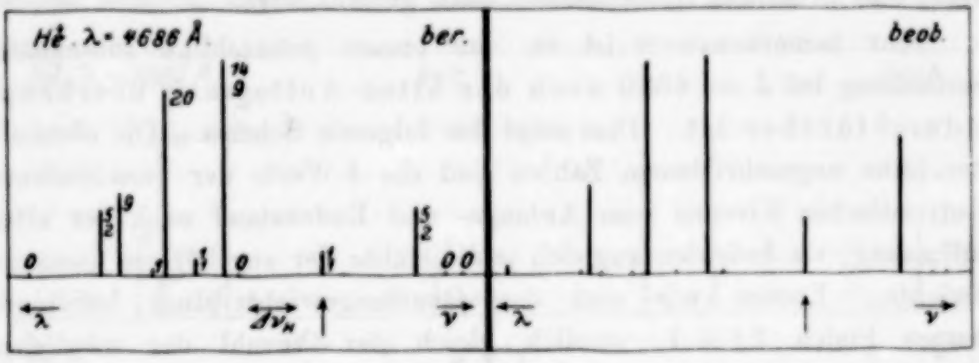


Fig. 3.

Gleichstromaufnahme. Unter „beob." sind die Ordinaten der Maxima der von Paschen thermoelektrisch aufgenommenen Photometerkurve[2]) eingezeichnet (ein natürlich nur qualitatives Intensitätsmaß), unter „ber." die Zahlen der Fig. 2 dargestellt, wobei zwei Zahlen, die zu tatsächlich zusammenfallenden Anfangs- und Endniveaus gehören, zusammengezählt sind. Man sieht, daß die relativen Größen einander durchaus entsprechen. Insbesondere klärt sich hier zum ersten Male die seltsame Verstärkung des Hauptmaximums[3]) der Gruppe II gegenüber demjenigen der Gruppe I auf[4]). Durch ↑ ist diejenige Komponente (III c) angedeutet, auf die bereits Goudsmit und Uhlenbeck hinweisen; sie widerspricht dem alten Auswahlprinzip des Wasserstoffspektrums und kann durch einen beginnenden Starkeffekt nicht erklärt werden. Nach der photometrischen Kurve und ebenso nach unserer jetzigen Auffassung

[1]) Dieselbe Normierung dehnt sich auf die Röntgenspektren aus (Fig. 1 entspricht der *L*-Serie, Fig. 2 der *M*-Serie), soweit ihre Wellenzahlen nicht zu verschieden sind; anderenfalls würde die Heitlersche Gleichung nur ungefähre Gültigkeit haben. Die früheren Angaben über Multiplettintensitäten im Röntgenspektrum (Ann. d. Phys. **76**, 284, 1925) lassen sich daraufhin erweitern. Als Beobachtungen, an denen unsere Erweiterung zu prüfen wäre, kommen am ehesten diejenigen von Allison und Armstrong (Phys. Rev. **26**, 714, 1925) in Betracht.

[2]) Vgl. A. Sommerfeld, l. c. S. 493.

[3]) Der Unterschied zwischen den beiden Hauptmaxima tritt nach Paschens Angaben visuell noch stärker hervor, als auf unserer photometrischen Figur.

[4]) In dieser von Paschen herrührenden Bezeichnung unterscheidet man bekanntlich die 3×4 im ganzen möglichen Übergänge als I a, b, c, d; II a, b, c, d; III a, b, c, d.

des Wasserstoffspektrums kommt ihr eine merkliche Intensität (ber. $J = 2$) zu. Verglichen mit der Einfachheit und Ganzzahligkeit unserer jetzigen Intensitätsbestimmung muß die frühere korrespondenzmäßige Berechnung in der Kramersschen Dissertation als methodisch unzweckmäßig erscheinen, auch abgesehen davon, daß sie, wie wir eben sahen, der Erfahrung im einzelnen nicht gerecht wird.

Sehr bemerkenswert ist es, daß unsere ganzzahlige Intensitätsbestimmung bei $\lambda = 4686$ nach der alten Auffassung überhaupt undurchführbar ist. Dies zeigt das folgende Schema. Die oberhalb bzw. links angeschriebenen Zahlen sind die k-Werte der verschiedenen relativistischen Niveaus vom Anfangs- und Endzustand nach der alten Auffassung; sie bedeuten zugleich je die Hälfte der zugehörigen Quantengewichte. Ebenso wie man das Quantengewicht eines beliebigen Termes gleich $2j + 1$, nämlich gleich der Anzahl der möglichen Orientierungen im Magnetfeld setzt, hat man bei konsequenter Durchführung der alten Auffassung das Quantengewicht eines Wasserstoffterms gleich $2k$ zu setzen (wegen Verbotes des magnetischen Nullniveaus, vgl. unten Fig. 6). Die Summenregeln verlangen nun Proportionalität der Intensitätssummen sowohl in den Vertikal- wie Horizontalreihen mit den betreffenden Quantengewichten. Lassen wir den Proportionalitätsfaktor, um möglichst allgemein zu sein, offen und nennen ihn ϱ für die Vertikal-, σ für die Horizontalreihen, so können wir von den nach der k-Auswahlregel möglichen fünf Komponenten drei durch die Summenregeln der Vertikalreihen mittels des Faktors ϱ direkt bestimmen:

	$n = 4$			
	4	3	2	1
$n = 3$ 3	4ϱ		x	
$n = 3$ 2		3ϱ		ϱ
$n = 3$ 1			y	

$$x + y = 2\varrho$$
$$x + 4\varrho = 3\sigma$$
$$4\varrho = 2\sigma$$
$$y = \sigma$$

Die beiden übrigbleibenden, x und y, zusammen mit den Faktoren ϱ und σ müßten den rechts neben dem Schema stehenden Gleichungen genügen, die aber in sich widerspruchsvoll sind. Da wir jedenfalls die Erfüllung der Summenregeln als eine fundamentale Forderung der Quantentheorie ansehen müssen, kommen wir zu dem Ergebnis, daß die alte Quantenklassifikation der wasserstoffähnlichen Niveaus den tieferen Grundsätzen der Quantentheorie irgendwie widersprechen muß.

Von den höheren Gliedern der gleichen He^+-Serie, $\lambda = 3203$ und $\lambda = 2733$, liegen leider photometrische Bilder nicht vor, so daß ihre zahlenmäßige Diskussion erschwert ist. Theoretisch ergibt sich natürlich bei ihnen die gleiche Anzahl von Komponenten und das gleiche Verhältnis der Intensitäten wie bei $\lambda = 4686$, nur daß die Komponenten an anderen Stellen, nämlich mehr zusammengedrängt liegen. Vgl. Fig. 4

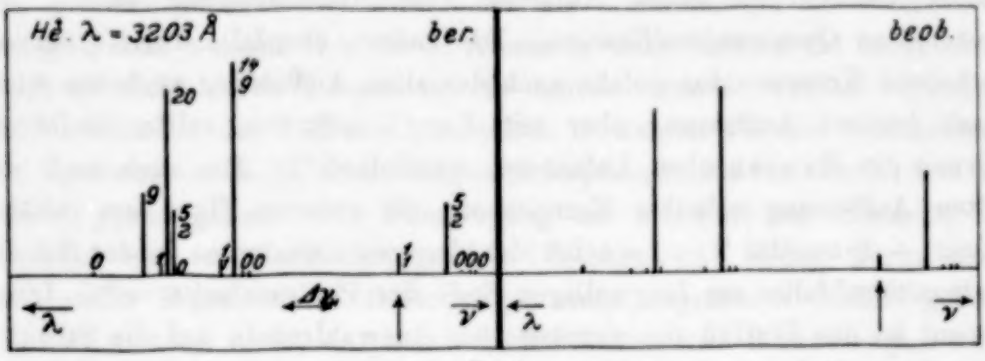


Fig. 4.

links für $\lambda = 3203$; Fig. 4 rechts ist den visuellen Aufnahmen Paschens nachgezeichnet. Die Unmöglichkeit, den Summenregeln mit der alten Quantenbezifferung zu genügen, besteht hier im verstärkten Maße. Die Paschensche Funkenaufnahme von 4686 scheidet hier mangels einer ausreichenden Theorie der Intensitäten im Starkeffekt aus.

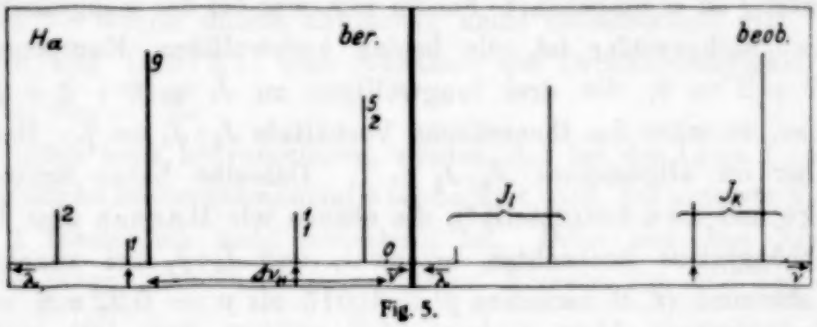


Fig. 5.

Wir kommen nun zu H_α, Fig. 5, und betrachten zunächst die „ber." Intensitäten in der linken Hälfte der Figur. Die den Komponenten beigeschriebenen Zahlen bedeuten wieder die Intensitäten und sind der Fig. 1 entnommen unter Addition der Intensitäten von tatsächlich zusammenfallenden Komponenten. Die stärkste Linie $J = 9$ entspricht dem Übergange $(p_2 d_3)$, die zweitstärkste $J = 7$ den beiden Übergängen $(p_1 d_2)$ und $(s p_2)$. Zwischen ihnen liegt die durch ↑ hervorgehobene Komponente, welche nach der alten Auffassung verboten wäre und den Übergängen $(s p_1)$

und $(p_1 s)$ mit $J = 2$ entspricht. Es ist nun sehr bemerkenswert, daß diese Komponente aus den Photometerkurven von G. Hansen[1]) mit Sicherheit herausanalysiert ist und zwar mit einem Intensitätsverhältnis, welches etwa dem theoretischen entspricht (vgl. die rechte Hälfte der Fig. 5). Zur Rechtfertigung dieser Komponente brauchen wir natürlich nicht, wie Hansen, den Starkeffekt heranzuziehen, sehen vielmehr in ihrem Auftreten eine Rechtfertigung unserer abgeänderten Quantenklassifikation. Die andere, ebenfalls durch † hervorgehobene Komponente, welche nach der alten Auffassung verboten wäre, nach jetziger Auffassung aber mit $J = 1$ auftreten sollte, bleibt auf Grund der Hansenschen Aufnahmen zweifelhaft[2]). Die auch nach der alten Auffassung erlaubte Komponente (in unserer Figur am meisten links — Intensität 2 —) scheint sich dagegen anzudeuten in der Art des Intensitätsabfalles am langwelligen Ende der Photometerkurve[3]). Interessant ist der Einfluß der abgeänderten Auswahlregeln auf die Struktur der Lymanlinien. Während sie nach der alten Auffassung sämtlich einfach sein sollen, bestehen sie nach der neuen Auffassung je aus einem Dublett $1s - mp_j$.

2. Über eine Intensitätsanomalie bei H_α. Der Vergleich von Fig. 5, linke und rechte Hälfte, zeigt eine Unstimmigkeit im Intensitätsverhältnis der Hauptlinien: Theoretisch sollte die langwellige Hauptlinie ($J = 9$) stärker sein als die kurzwellige ($J = 7$), nach der Beobachtung ist es umgekehrt. Fassen wir, was bei der mangelhaften Auflösbarkeit sachgemäßer ist, die beiden kurzwelligen Komponenten zu $J_k = 7 + 2 = 9$, die drei langwelligen zu $J_l = 9 + 2 + 1 = 12$ zusammen, so wäre das theoretische Verhältnis $J_k : J_l = \frac{3}{4}$. Beobachtet wird aber im allgemeinen $J_k : J_l > 1$. Dasselbe haben schon früher Gehrcke und Lau festgestellt[4]), die ebenso wie Hansen eine deutliche Druckabhängigkeit beobachten, so zwar, daß $J_k : J_l$ bei zunehmendem Druck abnimmt (z. B. zwischen $p = 0{,}015$ bis $p = 0{,}22$ mm von 1,29 bis 0,96). Während wir nun im allgemeinen geneigt sein werden, die reineren Verhältnisse bei kleinsten Drucken und weiter Entladungsröhre zu erwarten, müssen wir hier annehmen, daß sich der Idealzustand viel-

[1]) l. c. S. 598, Fig. 20.

[2]) l. c. S. 597. Es handelt sich um b' in Fig. 18. Hansen schließt auf die Existenz von b' aus der Druckabhängigkeit auf Grund der Kramersschen Theorie des Starkeffekts. Dieser Schluß wird durch unsere Erklärung der Druckabhängigkeit zweifelhaft.

[3]) l. c. S. 599; letzte Zeile der Anmerkung.

[4]) Gehrcke und Lau, Ann. d. Phys. 65, 564, 1921.

mehr bei größeren Drucken [bzw. enger Entladungsröhre[1])] einstellt. Dies läßt sich folgendermaßen verstehen:

Von den beiden Niveaus $2p_1$ und $2s$, in die nach Fig. 1 der tiefere der zweiquantigen Zustände zerfällt, ist $2s$ metastabil. Wenn ein H-Atom in diesen Zustand gelangt ist, kann es ihn spontan nicht verlassen. Denn der Übergang zum Grundniveau $1s$ (welches am Fuße der Fig. 1 hinzuzudenken ist) wird durch die Auswahlregel für k verboten. Infolgedessen werden sich die H-Atome in dem Zustand $2s$ anreichern, wenn sie nicht durch Zusammenstöße daraus entfernt werden. Denken wir zunächst an den Fall der Absorption, so werden wir eine Verstärkung von J_k erwarten, da die kurzwelligen Absorptionslinien von dem Niveau $2s$ (bzw. $2p_1$) ausgehen. Die Übertragung auf den Fall der Emission ist natürlich nur im thermodynamischen Gleichgewicht streng, dürfte aber auch unter allgemeineren Bedingungen einen ungefähren Anhalt geben. Wir vermuten also, daß auch in Emission das Überwiegen von J_k über J_l auf die Metastabilität des $2s$-Terms zurückzuführen ist. Jedenfalls weist die sonst gänzlich unverständliche Druckabhängigkeit und ihr Sinn direkt auf diese Erklärung hin.

Unsere Auffassung läßt dieselbe Intensitätsanomalie nicht nur bei H_α, sondern auch bei den übrigen Linien der Balmerserie erwarten, da ja der zweiquantige Zustand als Endzustand der Emission allen diesen Linien gemeinsam ist. Auch dies stimmt mit der Erfahrung; allerdings zeigt sich — wovon unsere Erklärung keine Rechenschaft gibt — nach Gehrcke und Lau, l. c., eine Abnahme der Druckabhängigkeit in der Reihe H_α, H_β, ... H_ε.

Es möge noch hervorgehoben werden, daß bei der Linie $\lambda = 4686$, wo keine solche Intensitätsanomalie beobachtet wird, das unterste Niveau $3s$ in Fig. 2 tatsächlich nicht metastabil ist. Denn von dem Niveau $3s$ sind Übergänge nach den zweiquantigen Niveaus $2p_1$ und $2p_2$ erlaubt.

Dabei soll eine gewisse Schwierigkeit nicht unerwähnt bleiben. Wenn wir in Fig. 1 das $2s$-Niveau nicht unterhalb, sondern oberhalb des (tatsächlich mit ihm zusammenfallenden) Niveaus $2p_1$ zeichnen würden, so wäre der Übergang $2s \to 2p_1$ energetisch und nach den Auswahlregeln der k auch quantentheoretisch möglich; das Atom könnte also aus dem Zustand $2s$ über $2p_1$ nach $1s$ gelangen. Unsere Zeichnung in Fig. 1 entspricht den Verhältnissen bei den Röntgenspektren, wo das

[1]) Die Zeeman-Aufnahmen von Försterling und Hansen sind mit enger Entladungsröhre gemacht und zeigen die Intensitätsanomalie nicht.

dem $2s$-Term entsprechende L-Niveau (L_{I} nach Bohr, auch L_{II} genannt) tatsächlich das tiefste L-Niveau darstellt. Überdies gilt bei den Röntgenspektren das noch wenig verstandene Auswahlverbot[1]) $\Delta n = 0$. Dies würde, auf unseren Fall übertragen, auch bei entgegengesetzter Lage der Niveaus $2s$ und $2p_1$ den Übergang $2s \rightarrow 2p_1$ verhindern, also die Metastabilität von $2s$ auch in diesem Falle wahren.

Ein weiterer Schluß aus der Metastabilität des $2s$-Terms ließe sich experimentell nachprüfen: Die oft beobachtete Umkehrung der Balmerlinien müßte zuerst und vornehmlich bei der kurzwelligen Komponente des Wasserstoffdubletts auftreten.

Vermutlich rührt auch die Intensitätsanomalie, welche van Milaan[2]) bei einem Eisenmultiplett feststellt, von der typischen Metastabilität seines Endzustandes her[3]). Van Milaan findet zwar (bei möglichst geringer Stromdichte) die Summenregeln erfüllt, nicht aber die allgemeinen Formeln der Multiplettintensitäten, wie sie in letzter Zeit von verschiedenen Seiten in übereinstimmender Weise aufgestellt sind. Auch die besonders leichte Umkehrbarkeit dieses Multipletts hängt natürlich mit der Metastabilität seines Grundniveaus zusammen.

3. Der Paschen-Back-Effekt von H_α. Zuerst von Oldenberg[4]) gefunden, wurde er durch Beobachtungen von Försterling[5]) und Hansen mit der Lummerplatte sichergestellt. Försterling und Hansen beschränken sich im wesentlichen auf die beiden π-Komponenten des H_α-Dubletts und konstatieren eine Annäherung derselben bei etwa 4000 Gauß, ein Zusammenschmelzen bei 10000 Gauß. Diese Tatsache bildete einen der ernstesten Einwände gegen die bisherige Theorie des Wasserstoffatoms, die bei allen Feldern normalen Zeemaneffekt erwarten ließ und Paschen-Back-Effekt ausschloß.

Um den gegensätzlichen Standpunkt hervortreten zu lassen, den man bisher gegenüber dem Zeemaneffekt des Wasserstoffs und dem der Alkalien einnahm, geben wir in Fig. 6 die Vorstellungen wieder, die man sich bisher von der räumlichen Orientierung des Impulsmomentes k bei Wasserstoff und des Impulsmomentes j der Alkalien bildete. Fig. 6a

---

[1]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, l. c. S. 316.

[2]) J. B. van Milaan, ZS. f. Phys. **34**, 921, 1925.

[3]) A. Sommerfeld, l. c. Fig. 144, S. 700. Es handelt sich um den zweittiefsten Term ($\overline{f}'$ in Laportescher Bezeichnung) des Eisenspektrums.

[4]) O. Oldenberg, Ann. d. Phys. **67**, 69 und 253, 1922. Übrigens fassen bereits Paschen und Back selbst in ihrer grundlegenden Arbeit von 1912 ihre Beobachtungen bei H als „magnetische Verwandlung" auf.

[5]) K. Försterling und G. Hansen, ZS. f. Phys. **18**, 26, 1923.

stellt als Beispiel den Wasserstoffterm mit $k = 2$, Fig. 6b den p-Term der Alkalien mit $j = 3/2$ dar. Die Anzahl der Lagen und damit das Quantengewicht (vgl. oben unter 1) ist zwar in beiden Fällen dieselbe (gleich 4), aber die Lage senkrecht zum Magnetfelde (in Fig. 6a punktiert) wird im Wasserstoffalle durch ein besonderes, an das Modell anknüpfendes Verbot ausgeschlossen, was unbefriedigend [1]) ist.

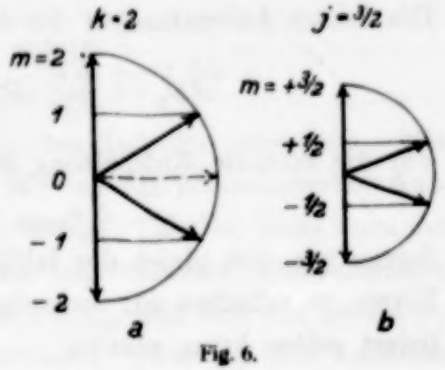


Fig. 6.

Es scheint nun, als ob der stets beobachtete merklich normale Zeemaneffekt des Wasserstoffs bei kleinen Feldern eine alkaliartige Behandlung von vornherein unmöglich mache. Wir wollen zunächst allgemein überlegen, daß dies irrig ist. Zunächst sind schon ganz schwache Felder im Verhältnis zu der Aufspaltung des dreiquantigen Terms von H_α als stark anzusehen. Das dreiquantige Niveau ist also bereits bei ganz schwachen Feldern „normalisiert". Wir haben also nicht den gewöhnlichen anomalen Zeemaneffekt der Alkalien, sondern einen partiellen Paschen-Back-Effekt zu erwarten. Sodann ist zu erwarten, daß die Hauptlinien von H_α zu der Kombination $(p\,d)$ gehören, die stärkste ist (vgl. Fig. 1) $p_2 d_3$, die zweitstärkste $p_1 d_2$. Diese Linien geben bei den Alkalien komplizierte, komponentenreiche Aufspaltungstypen, welche bei der Diffusität der Wasserstoff-Feinstruktur in keiner Weise aufzulösen sind. Wenn man bisher den merklich normalen Zeemaneffekt des Wasserstoffs als unvereinbar angesehen hat mit dem Zeemantypus der Alkalien, so lag das vielleicht daran, daß man unwillkürlich an den verhältnismäßig einfachen Typus der D-Linien dachte. Dieser gehört aber zur Kombination $(s\,p)$, nicht zur Kombination $(p\,d)$. Allerdings sind auch die Kombinationen $(s\,p)$ und $(p\,s)$ in dem Komplex der H_α-Komponenten nach unserer Auffassung (Fig. 1) enthalten, aber nur mit sehr geringer Intensität [$J = 2$ und 1 gegen $J = 9$ und 5 bei $(p\,d)$]. Es wäre ausgeschlossen, ihre schwachen Zeemanbilder gegen demjenigen von $(p\,d)$ empirisch nachweisen zu wollen. Überdies würde unsere Gruppe $(s\,p)$, $3p \to 2s$, nicht mehr den eigentlichen D-Linientypus zeigen, sondern (wegen vollständiger Normalisierung des $3p$-Niveaus) ein normales Zeemantriplett.

[1]) Hierauf machte kürzlich Herr W. Pauli gesprächsweise aufmerksam.

Zur numerischen Bestimmung übergehend, benutzen wir für die feldlose Aufspaltung des zweiquantigen Terms den theoretischen Wert:

$$\Delta\nu_0 = \frac{R\alpha^2}{2^4} = 0{,}365\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Die beiden Aufspaltungen des dreiquantigen Terms sind dann im Mittel [1])

$$\Delta\nu_0 = \frac{R\alpha^2}{3^4} \cong \frac{1}{5}\cdot 0{,}365 = 0{,}073\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Für die normale Aufspaltung beim Felde H haben wir

$$\Delta\nu_{\mathrm{norm}} = 4{,}70\,.\,10^{-5}\,.\,H.$$

Setzen wir dies gleich der feldlosen Aufspaltung des einen oder anderen Terms, so erhalten wir dasjenige H, oberhalb dessen der Term als normalisiert gelten kann, nämlich

für den dreiquantigen Term	für den zweiquantigen Term
$H = 1800$ Gauß.	$H = 7800$ Gauß.

Wir werden im folgenden die Aufspaltungsbilder von $p_2 d_3$ und $p_1 d_2$ für $H = 5000$ und 10000 Gauß berechnen. Die Beiträge von $p_2 d_2$, $(p\,s)$ und $(s\,p)$ können daneben vernachlässigt werden. Bei beiden Feldern dürfen wir, wie bereits gesagt, die d-Terme als normalisiert behandeln. Ihre magnetischen Aufspaltungen [2]) in der Einheit von $\Delta\nu_{\mathrm{norm}}$ ergeben sich dann aus der folgenden Tabelle, welche am Kopf die zu den normalisierten Niveaus gehörige magnetische Quantenzahl m trägt:

$m =$	$-5/2$	$-3/2$	$-1/2$	$+1/2$	$+3/2$	$+5/2$
d_3	-3	-1	0	$+1$	$+2$	$+3$
d_2		-2	-1	0	$+1$	

Dagegen müssen wir die magnetischen Aufspaltungen der p-Terme nach der Voigtschen Theorie für mittlere Felder berechnen. Die betreffende Formel lautet in quantentheoretischer Umdeutung [3]):

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{\mathrm{norm}}} = m \pm 1/2\sqrt{1 + \frac{2m}{k - 1/2}\,v + v^2}.$$

Hier ist

$$v = \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{\mathrm{norm}}}$$

[1]) Die kleinere derselben ist $1/2$, die größere $3/2$ des angegebenen Wertes; vgl. A. Sommerfeld, l. c. S. 424.

[2]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, l. c. S. 674, Fig. 134, und S. 678.

[3]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, l. c. S. 672, Gl. (3).

dem Felde H umgekehrt proportional; k ist für die beiden p-Terme gleich 2 zu setzen. Das obere Vorzeichen bezieht sich auf den Term p_2 ($j = {}^3/_2$), das untere auf p_1 ($j = {}^1/_2$). Für $m = \pm {}^3/_2$ läßt sich die Quadratwurzel [1]) ausziehen und liefert $v \pm 1$.

Für $H = 5000$ Gauß ist

$$\Delta \nu_{\text{norm}} = 0{,}235, \qquad v = \frac{0{,}365}{0{,}235} = 1{,}55.$$

Mit diesen Werten sind die beiden folgenden Tabellen gerechnet. Sie zeigen in der oberen Zeile unter den m-Werten die normalisierten Aufspaltungen der d-Terme, entsprechend der vorigen Tabelle, links vorn die nach der Voigtschen Formel gerechneten magnetischen Aufspaltungen der p-Terme, ebenfalls in der Einheit von $\Delta \nu_{\text{norm}}$ und von der geometrischen Mitte der feldlosen Linien aus gerechnet. [Die aus den Tabellen ersichtliche Unsymmetrie der magnetischen Termniveaus p_1, p_2 rührt der Hauptsache nach von dieser Zählung her, zum kleineren Teil von der Paschen-Back-Umwandlung. Würde man die p-Niveaus nach der Formel für schwache Felder rechnen, so würde man bei 4000 Gauß noch qualitativ Ähnliches finden; nur die nach doppelt normaler Aufspaltung abwandernden Aufspaltungen (vgl. unten) würden merkliche Abweichungen gegen ihre nach Voigt gerechnete Lage zeigen.] In den Tabellen stehen nach Art eines Multipletts geschrieben die Differenzen beider, die der

p_2 \ d_3		$m = -{}^5/_2$ -3	$-{}^3/_2$ -1	$-{}^1/_2$ 0	$+{}^1/_2$ $+1$	$+{}^3/_2$ $+2$	$+{}^5/_2$ $+3$
$m = -{}^3/_2$	$-1{,}22$	$-1{,}78$	$(+0{,}22)$	$+1{,}22$			
$-{}^1/_2$	$+0{,}270$		$-1{,}27$	$(-0{,}27)$	$+0{,}73$		
$+{}^1/_2$	$+1{,}55$			$-1{,}55$	$(-0{,}55)$	$+0{,}45$	
$+{}^3/_2$	$+2{,}78$				$-1{,}78$	$(-0{,}78)$	$+0{,}22$

p_1 \ d_2		$m = -{}^3/_2$ -2	$-{}^1/_2$ -1	$+{}^1/_2$ 0	$+{}^3/_2$ $+3$
$m = -{}^1/_2$	$-1{,}27$	$-0{,}73$	$(+0{,}27)$	$+1{,}27$	
$+{}^1/_2$	$-0{,}55$		$-0{,}45$	$(+0{,}55)$	$+1{,}55$

[1]) Die Quadratwurzel ist natürlich nicht ihrem absoluten Betrage nach gemeint, sondern als analytische Funktion von v. Sonst ergäbe sich beim Übergang von schwachen Feldern ($v \gg 1$) zu starken Feldern ($v \ll 1$) im Falle $m = -{}^3/_2$ ein knickartiges Verhalten des Ausdrucks $v - 1$, das unphysikalisch wäre. Diesen Umstand hat C. Runge übersehen, als er glaubte, daß die hier gegebene Formel der ursprünglichen Voigtschen Schwingungstheorie widerspräche. Vgl. Ann. d. Phys. **76**, 266, 1925.

Kombination des p- und d-Terms entsprechen. Die π-Komponenten ($\Delta m = 0$) sind eingeklammert; die σ-Komponenten umgeben sie von beiden Seiten.

Fig. 7 gibt in der oberen Hälfte (a) den Inhalt der Tabellen graphisch wieder, natürlich in dem richtigen Maßstab $\Delta\nu_{\text{norm}}$. Hier sind die π-Komponenten nach unten, die σ-Komponenten nach oben hin aufgetragen,

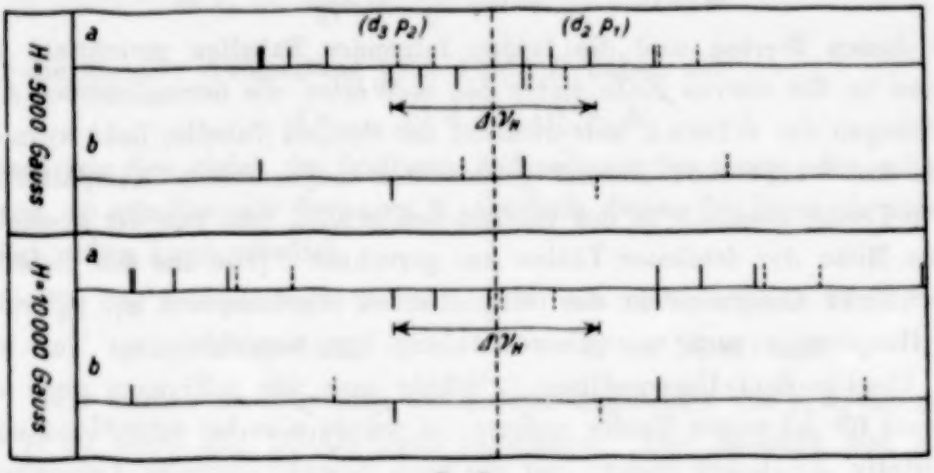


Fig. 7.

und zwar (mangels einer für solche Fälle gültigen Intensitätsformel) alle in gleicher Stärke. Die von der rechten Linie $p_1\,d_2$ kommenden Komponenten sind punktiert, die zu der linken Linie $p_2\,d_3$ gehörenden sind voll gezeichnet. Die feldlose Lage der Linien ist durch die Überschrift $(d_3\,p_2)$ und $(d_2\,p_1)$, sowie durch Endpunkte des eingezeichneten Dubletts $\Delta\nu_H$ markiert. In der unteren Hälfte (b) der Figur ist der normale Zeemaneffekt dargestellt, wie er bei gleichem Felde nach der alten Auffassung erwartet wurde. Während hier die beiden π-Komponenten ihren ursprünglichen Abstand $\Delta\nu_0$ beibehalten haben, sieht man in der oberen Hälfte der Figur, wie sich die (natürlich praktisch unauflösbaren) Gruppen von π-Komponenten einander nähern. Dasselbe gilt von den beiderseitigen Gruppen von σ-Komponenten.

Darunter sind die Verhältnisse für 10000 Gauß in derselben Weise dargestellt. $\Delta\nu_{\text{norm}}$ ist jetzt doppelt so groß, nämlich $= 0{,}470$, v daher halb so groß wie vorher. Die von links und rechts herrührenden Komponenten sind hier schon fast zu einer Gruppe verschmolzen, ebenso die beiderseitigen σ-Komponenten. In der darunterstehenden Figur (b) des normalen Zeemaneffektes nach der alten Auffassung des Wasserstoffatoms ist von einer solchen Verschmelzung natürlich nicht die Rede, vielmehr durchdringen sich hier die beiden normalen Tripletts ohne

gegenseitige Störung. Der zunehmenden Verschmelzung entziehen sich scheinbar in der oberen Hälfte der Figur je die π- und σ-Komponente von $(p_2 d_3)$ am meisten rechts. In der Tat wandern sie bei weiterer Verstärkung des Feldes nach rechts hin ab, nämlich zu normaler bzw. doppelt normaler Aufspaltung, nehmen dabei aber gleichzeitig an Intensität bis Null ab. Berücksichtigt man, daß die übrigbleibenden Komponenten einander unauflösbar nahe liegen, so erkennt man, daß die Beobachtung nichts anderes liefern kann als ein scheinbar normales Triplett, dessen einzelne Komponenten etwa die Breite der ursprünglichen Dublettkomponenten haben.

Das Bild würde sich nicht merklich ändern, wenn wir zum Limes eines beliebig starken Feldes übergehen. Berechnung und Zeichnung dieses Falles kann daher hier unterbleiben. Wenn man die Voigtsche Theorie auch in diesem Limes als gültig ansieht (wofür vieles spricht), so würde die einzelne Komponente des entstehenden „normalen Tripletts" immer noch die Breite von $^2/_3$ des ursprünglichen Dublettabstandes behalten und je aus drei Einzelkomponenten bestehen.

Vergleicht man nun die Bilder, die Försterling und Hansen geben, so findet man eine völlige Übereinstimmung mit dem hier geschilderten Verhalten; vgl. l. c. Fig. 1 und 2 für die Annäherung bzw. Verschmelzung der π-Komponenten, Fig. 6 für die gegenseitige Lage der π- und σ-Komponenten. Aber man kann diesen Figuren noch mehr entnehmen: Die bei 10000 Gauß in eins verschmolzene π-Komponente liegt nicht in der Mitte des feldfreien Dubletts, sondern nach der langwelligen Seite hin verschoben, vgl. insbesondere die äußeren Spektren der Fig. 1. Dies entspricht genau unserer Alkaliauffassung der Wasserstoffstruktur und bestätigt diese daher entscheidend. In der Tat streben die π-Komponenten nach der Voigtschen Theorie bei wachsenden Feldern nach dem Intensitätsschwerpunkt der feldlosen Dublettkomponenten hin, welcher um $^1/_3 \Delta\nu_0$ von der langwelligen, also um $^2/_3 \Delta\nu_0$ von der kurzwelligen Komponente entfernt liegt; die σ-Komponenten liegen symmetrisch zu diesem Punkte. Man konstruiert ihn, indem man am Orte der beiden feldlosen Komponenten die statistischen Gewichte (2 : 1) der beiden p-Terme aufträgt und deren Schwerpunkt ermittelt. Interessant ist auch, daß es dabei auf die idealen Intensitäten 2 und 1, nicht auf die durch die Intensitätsanomalie (§ 2) gefälschten ankommt.

Herr Hansen teilte uns auf Anfrage freundlichst mit, daß er die unsymmetrisch nach der langwelligen Seite verschobene Lage der π-Kom-

ponente auf den Originalaufnahmen schon früher deutlich bemerkt hat, und daß ihre Erwähnung in der Publikation nur zufällig unterblieben ist. Ältere Kopenhagener Aufnahmen[1]) des Zeemaneffektes von $\lambda = 4686$ sind, entsprechend der Komplikation der Linienstruktur, weniger übersichtlich, dürften aber ebenfalls mit unserer Auffassung verträglich sein.

Eine weitere Bestätigung unserer Auffassung liegt in dem Vergleich mit den Zeemanaufnahmen, die Kent[2]) bei Li gemacht hat. Er beobachtet außer der roten Lithiumlinie $(s\,p)$ auch die Linie $\lambda = 6104$, $2p - 3d$, die gerade den Hauptlinien von H_α nach unserer Auffassung entspricht. Die beiden Komponenten sind hier bei $H = 9000$ Gauß verschmolzen. Das Aussehen der Li-Bilder ist genau das gleiche wie das der Aufnahmen von Försterling-Hansen.

4. Allgemeine Schlußbemerkungen. So befriedigend nun auch die vorstehenden Ergebnisse für die Klärung der empirischen Tatsachen der Wasserstoff-Feinstruktur sind, so darf man doch nicht übersehen, daß sie für die wörtliche Gültigkeit der relativistischen Theorie eine gewisse Schwierigkeit bilden. Nach dieser Theorie tritt das relativistische Dublett $\Delta\nu$ zwischen zwei Niveaus auf, die sich in der azimutalen Quantenzahl k um 1 unterscheiden. Man könnte daran denken, im Anschluß an Fig. 1 als diese Niveaus auszuwählen: $2p_2$ ($k = 2$, $j = {}^3/_2$) und $2s$ ($k = 1$, $j = {}^1/_2$). Abgesehen aber von der Verschiedenheit der j, für die im ursprünglichen Modell des Wasserstoffs kein Platz ist, wäre diese Zuordnung künstlich, weil in dem allgemeineren Falle der Alkalien die Differenz $2p_1 - 2p_2$ dem relativistischen Gesetz folgt, nicht die Differenz $2s - 2p_2$, welche sich vielmehr als Summe eines relativistischen und eines Abschirmungsdubletts darstellt. Wir müssen also auch im Wasserstoffalle, wo $2s$ und $2p_1$ tatsächlich zusammenfallen, die relativistische Differenz den beiden Niveaus $2p_2$ und $2p_1$ zuordnen, die gleiches k besitzen. Es ist auch nicht angängig, k und j zu vertauschen und (mit Landé) k halbzahlig rechnen, weil die relativistische Formel tatsächlich ganze k-Werte erheischt. Daß die halbzahligen j-Werte, insbesondere der Wert $j = {}^1/_2$, des s-Terms ihren Grund nicht in einer Wechselwirkung mit dem Atomrumpf haben können, sondern dem Bahnelektron selbst zugeschrieben werden müssen, wird durch eine Reihe neuerer Untersuchungen dargetan; es folgt hier besonders überzeugend

---

[1]) H. M. Hansen und J. C. Jacobsen, Dän. Akademie, Math.-fys. Meddelelser **3**, 1921.

[2]) N. A. Kent, Astrophys. Journ. **40**, 337, 1914.

daraus, daß halbzahlige j schon beim Wasserstoff auftreten, bei dem ein Atomrumpf nicht vorhanden ist.

Der Sachverhalt ist also dieser: Die relativistische Formel bleibt für Wasserstoff-, Röntgen- und sichtbare Spektren erhalten, aber ihre modellmäßige Grundlage scheint der empirisch erforderlichen Quantenbezifferung zu widersprechen. Die Lösung dieses Widerspruchs dürfen wir erwarten von der im Entstehen begriffenen neuen Quantenmechanik, der die hier gegebene Quantenordnung der Wasserstoffniveaus vielleicht als Richtschnur dienen kann.

Erwiderung auf eine Kritik von G. Wentzel.

Von A. Landé in Tübingen.

(Eingegangen am 28. Januar 1926.)

In dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichte G. Wentzel ein „abschließendes Wort“ zu einer früheren Diskussion zwischen ihm und dem Verfasser, über die sogen. gestrichenen Spektralterme und den Verzweigungssatz von Heisenberg und Verf. Abgesehen davon, daß ein abschließendes Wort nicht von einem der Diskutierenden allein in Anspruch genommen werden kann, darf sein Inhalt nicht unwidersprochen bleiben.

Es handelte sich bei der Diskussion um Schwierigkeiten, die, wie wir jetzt wissen, nach dem damaligen Stande der Theorie nicht gelöst werden konnten, weil eben manche Erfahrungsergebnisse mehr für die eine, manche mehr für die andere Deutung sprachen. Wentzel glaubte dem einen, Verfasser dem anderen Teile der Erfahrung mehr Gewicht beilegen zu sollen, bis schließlich durch die neueren Arbeiten von Russell und Saunders, Goudsmit, Heisenberg und Hund beide Ansichten halb als richtig, halb als falsch erwiesen wurden, indem eine dritte neue Ansicht die Lösung brachte.

Nach Wentzels Darstellung hätten dagegen die neueren Ergebnisse ihm allein recht, dem Verfasser allein unrecht gegeben. Bei der Begründung dieser Ansicht hat Wentzel jedoch übersehen, daß neben den Punkten, die zugunsten seiner Ansicht entschieden worden sind, auch noch andere Punkte vorlagen, bei denen dies nicht der Fall ist. Bei dem inzwischen erfolgten Wechsel der quantentheoretischen Vorstellungen würde es kaum angebracht sein, hier auf Einzelheiten einzugehen.

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 730, 1925.

Über die photochemischen Eigenschaften der Chromatsalze.

(Erste Mitteilung: Über photochemische Absorption von Bichromat.)

Von **J. Plotnikow** und **M. Karschulin** in Zagreb.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1926.)

Es wurden die Lichtabsorptionsverhältnisse bei Bichromatsalzen näher untersucht und der Streifen der photochemischen Absorption spektrographisch bestimmt.

1. Einleitung. Wie seinerzeit einer von uns mitgeteilt hat[1]) steht im Arbeitsprogramm des hiesigen Instituts auch die allseitige Erforschung der photochemischen Eigenschaften der Chromatsalze, und es ist auch schon eine Arbeit über deren Oxydationseigenschaften im Lichte veröffentlicht worden[2]).

In der vorliegenden Abhandlung werden die optischen und photochemischen Lichtabsorptionsverhältnisse der Chromatsalze näher untersucht.

Als erste Aufgabe haben wir uns die Bestimmung des Streifens der photochemischen Absorption gestellt[3]). Zu diesem Zwecke haben wir uns zuerst eine Reihe von Absorptionskurven nach der spektrographischen Methode hergestellt und dann die spektrale Empfindlichkeit der Chromatsalze nach derselben Methode bestimmt.

2. Die Versuchsmethode. Die Absorptionsdiagramme von Bichromat und Chromatsalzen wurden mit Hilfe des großen Quarzspektrographen von Hilger, London, gewonnen. Von einem von uns[4]) wurden seinerzeit einige derartige Diagramme erhalten, aber es waren zu wenige, um sich einen klaren Überblick über die obwaltende Absorptionsverhältnisse verschaffen zu können. Zur Herstellung des Bogens wurden Eisenelektroden genommen, die in dem Köhlerschen[5]) regulierbaren Stativ befestigt waren. Für die Befestigung der Balyröhren wurde das Plotnikowsche[6]) Kippstativ verwendet.

Für die photographischen Aufnahmen der Spektrogramme wurden die Ilfordplatten „Rapid“ und „Spezial-Rapid“ benutzt. Die Expositions-

---

[1]) Plotnikow, ZS. f. Elektrochem. **32**, 13, 1926; vgl. Lehrb. Allgem. Photoch., S. 199, 200, 201. Berlin 1920; ZS. f. wiss. Photogr. **19**, 40, 1919.

[2]) Schwarz, ZS. f. Elekrochem. **32**, 16, 1926.

[3]) Siehe darüber Plotnikow, Allgem. Photoch., S. 140, 181, 205, 207.

[4]) Derselbe, ebenda, S. 12, 13. Berlin 1920.

[5]) Derselbe, Photoch. Versuchstechnik, S. 150. Leipzig 1912.

[6]) Derselbe, ZS. f. wiss. Photogr. **20**, 219, 1921; ZS. f. techn. Phys. **4**. 120, 1924.

dauer war zwei Sekunden und die Entwicklungsdauer zwei Minuten bei 18°. Die Entwickelung geschah im Dunkeln; im Notfall benutzte man die Wrattensche Grünfilterlampe[1]) für die panchromatischen Platten.

Die Abmessung der Spektra geschah mit Hilfe des Plotnikowschen[1]) Beleuchtungskastens. Die Absorptionskonstanten für den sichtbaren Teil des Spektrums wurden mit Hilfe des König-Martens-Grünbaumschen Spektralphotometers nach der bekannten Methode[1]) gemessen, wobei als Lichtquelle eine Lichtpunktlampe von 50 Kerzen, 4,5 Amp. und 6 Volt, die für Kinozwecke gewöhnlich benutzt wird, verwendet wurde. Die Eichung der Prismenstellung geschah mit Hilfe des Quecksilberbogenlichtes.

Was die Bestimmung des photochemischen Absorptionstreifens anbetrifft, so wurde hier der von Plotnikow angegebene Weg eingeschlagen; zu diesem Zwecke wurde ebenfalls der Quarzspektrograph verwendet, in dem man statt der photographischen Platte ein lichtempfindliches Chromatsalzgemisch benutzte. Am nächsten lag der Gedanke, die Chromatgelatine dazu zu verwenden, aber sie ergab eine zu kleine Lichtempfindlichkeit. Dann wurde versucht, der mit Chromatsalzen getränkten Gelatine verschiedene Farbstoffe zuzusetzen, aber auch das ergab nicht das gewünschte Resultat. Zu diesem Zwecke wurde eine große Reihe von Farbstoffen auf ihr Verhalten im Lichte in Gegenwart von Chromatsalzen geprüft und dabei das interessante Resultat erhalten, daß nur das Cresylblau 2 BS sich dazu als geeignet erwies, weil das Gemisch im Dunkel genügend beständig ist und im Licht in einen roten und rot fluoreszierenden Farbstoff übergeht[2]). Diese Lichtreaktion Cresylblau + Bichromat wurde auch im Ultramikroskop von Zeiss (mit Kardioidkondensor und Quarzglaszubehör) näher untersucht und mit Hilfe der Phokukamera auch mikrophotographiert. Als das beste Medium für die Herstellung der lichtempfindlichen Chromatplatten hat sich das Kollodium, dem Methylalkohol zugegeben ist, erwiesen, und am empfindlichsten sind die Platten dann, wenn sie nicht ganz trocken, sondern noch klebrig verwendet werden. Nach vielem zeitraubenden Herumprobieren hat sich folgende Mischung für Kollodiumemulsion als besonders geeignet erwiesen: Auf 250 cm^2 (25 × 10) der Fläche der gutgereinigten Glasplatte kommen: 1. 17 cm^3 Kollodium und 10 cm^3 bei 20° gesättigter Lösung von Ammoniumbichromat in Methylalkohol; 2. 22 cm^3 Kollodium mit 8 mg Cresylblau 2 BS darin und 5 cm^3 der obigen Bichromatlösung in Methylalkohol.

[1]) Plotnikow, Photoch. Versuchstechnik, S. 151, 153, 139. Leipzig 1912.
[2]) Derselbe, ZS. f. Elektrochem. **32**, 13, 1926.

Die Empfindlichkeit wurde mittels der gewöhnlichen 30 Amp.-Kohlenbogenlampe geprüft. Als aber die auf diese Weise präparierten Platten, sowohl die mit reinem Bichromat im Kollodium, wie auch die mit Bichromat-Cresylgemisch in den Quarzspektrographen eingestellt wurden, ergab sich auch nach mehrstündiger Belichtung keine merkliche Veränderung der lichtempfindlichen Schicht. Das Metallbogenlicht hat sich als zu schwach erwiesen. Dann wurden andere Lichtquellen ausprobiert und erst bei Anwendung einer starken Lichtbogenlampe von 100 Ampere Gleichstrom bei 110 Volt und bei Anwendung von Goerz-Beck-Kohlen[1]) und einstündiger Belichtung bekam man das erste positive Resultat. Die Verwendung von Goerz-Beck-Kohlen hatte folgende Vorzüge: erstens ergab sie bei 100 Ampere eine große Lichtstärke von etwa 90000 Hefnerkerzen; zweitens brennt der Bogen dabei sehr ruhig und drittens bekommt man ein intensives Spektrum, das sich bis etwa 210 $m\mu$ erstreckt. Die Kontrolle der Spektrumausbreitung und der Schärfe seiner Linien geschah auf sehr einfache Weise mit der Uranylfluoridplatte, die wir uns selber nach den Vorschriften von Steubing[2]) hergestellt hatten und die sich in jeder Beziehung sehr gut bewährt hatte.

Nach einstündiger Belichtung mit diesem starken Lichte bekommt man auf der Kollodiumbichromatglasplatte in den Teilen des Spektrums, für die das Bichromat lichtempfindlich ist, einen dunkelbraunen Streifen, der an den Stellen, wo das stärkste Licht gewirkt hat, auch am intensivsten gefärbt ist. Wenn man nach der Belichtung die Platte ins Wasser legt, so läßt sich das ganze photochemisch noch nicht umgesetzte Bichromat sehr schnell und leicht auswaschen und es bleibt auf der wasserklaren Kollodiumschicht nur das klare braune Lichtbild.

Plotnikow meint, daß man diese Eigenschaft des Bichromatkollodiums zur Herstellung von Lichtbildern auf Glas, Papier und Film verwenden könnte. Entsprechende Versuche sind im Gange.

3. Versuchsergebnisse. Die Resultate der spektrophotographischen Messungen mit dem Hilgerschen Quarzspektrographen sind in der Fig. 1 in Form von Absorptionsdiagrammen angegeben. Für den Farbstoff wurden die Konzentrationen: Kurve 1 71 mg/Liter, Kurve 2 35 mg/Liter und für Kaliumbichromat: Kurve 1 0,4 norm. (gesättigt bei 20°); 2 $n/60$;

[1]) Gehlhoff, ZS. f. techn. Phys. **1**, 47, 1920; **4**, 138, 1923. Der dazu gehörige fein regulierbare Rheostat wurde im hiesigen Institut von dem Assistenten Prof. Schplait und dem Mechaniker Fumić verfertigt.

[2]) Steubing, Phys. ZS. **26**, 329, 1925.

3 *n*/600; 4 *n*/1200; 5 *n*/3000; 6 *n*/6000 genommen. Die Ordinaten bedeuten die Schichtdicken und die Abszissen die Wellenlängen.

Der Farbstoff hat zwei große Absorptionsstreifen, die voneinander getrennt sind; durchlässig sind die blauen, violetten und ein Teil der ultravioletten Strahlen. Bichromat in gesättigter Lösung absorbiert alle

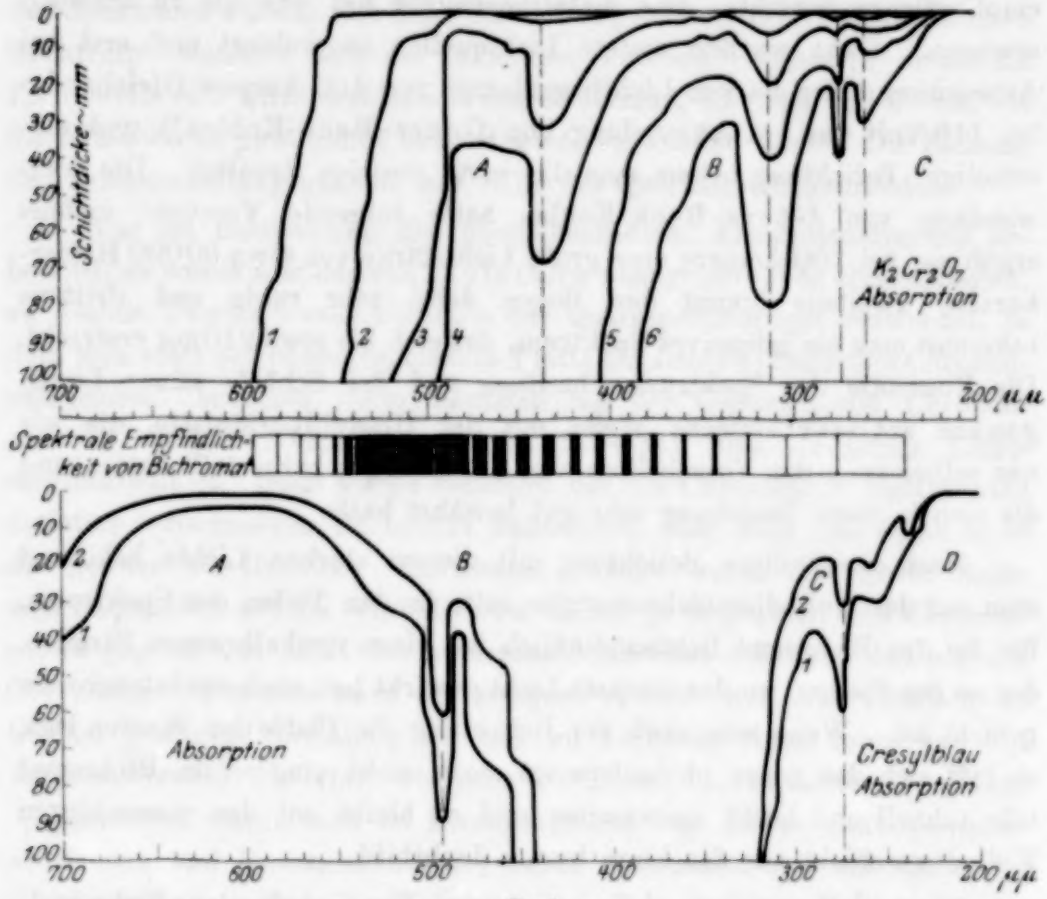


Fig. 1.

Strahlen von den gelben 595 mμ bis zu den äußersten ultravioletten. Mit der Konzentrationsabnahme schnürt sich die Absorption immer mehr zusammen, zerfällt in zwei getrennte Teile und schließlich bleibt nur ein Teil im äußersten Ultraviolett, der das Gebiet der allerstärksten Absorption darstellt.

Der Streifen der photochemischen Absorption beginnt mit schwacher Bräunung ebenfalls bei 595 mμ wie die allgemeine Absorption; dann steigt die Lichtempfindlichkeit schnell bis zum grünen 540 mμ, und dieses Maximumgebiet erstreckt sich bis zum Blaugrünen 480 mμ. Wo das Maximum selbst liegt, konnte man schwer feststellen (ungefähr bei 500 mμ); später beginnt ein langsamer Abfall der Lichtempfindlichkeit

nach dem ultravioletten Teil zu, und noch bei 240 mμ konnte man eine, wenn auch sehr schwache Lichtwirkung konstatieren. Diese Verhältnisse sind bildlich in Form des gestreiften Diagramms wiedergegeben; die breiten und nahe aneinander liegenden Streifen sollen die starke Lichtempfindlichkeit und die schmalen und weit voneinander gelegenen die schwache Lichtempfindlichkeit darstellen.

Das Farbstoff-Bichromatgemisch hatte genau dasselbe Lichtempfindlichkeitsdiagramm geliefert, wie das oben angegebene vom reinen Bichromatkollodium.

Die Beobachtungen im Ultramikroskop hatten folgende Resultate.

Cresylblau im Wasser ergibt einen roten Grund, auf dem keine Teilchen zu sehen waren. Bei Zusatz von Bichromat sieht man in großer

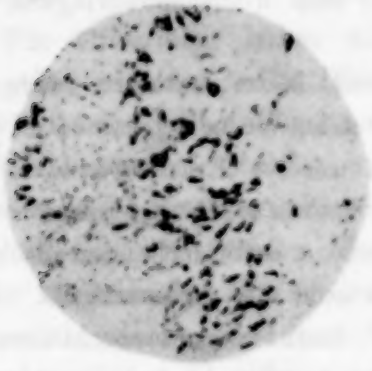


Fig. 2. Cresylblau + Bichromat im Wasser.

Fig. 3. Bichromat + Alkohol.

Zahl nadelförmige Teilchen von grüner Farbe; diese Farbe rührt von der blauen Farbe des Farbstoffes selbst und der gelben Farbe des adsorbierten Bichromats her (s. Fig. 2).

Mit der Zeit verschwindet infolge der eintretenden Lichtreaktion die gelbe Farbe von Bichromat, und die Teilchen färben sich rötlich.

In flüssigem Kollodium sieht man ebenfalls diesen rötlichen Grund.

Bei Eintrocknen scheidet sich eine feine dichte Grütze von grauem Ton aus, die das ganze Gesichtsfeld bedeckt und verdunkelt. Mit der Zeit verschwinden diese Teilchen und das Feld erhält wieder seine rötliche Farbe.

Bei Bichromatzusatz erhält man eine Menge runder Teilchen, die sich in lebhafter Bewegung befinden, sich schnell vergrößern und nach einigen Sekunden unbeweglich werden; sie sind grünlich gefärbt, und mit der Zeit schlägt ihre Farbe wieder in die rötliche um.

Cyanin in flüssigem Kollodium gab keine Teilchen, und beim Eintrocknen erhält man ein prachtvolles Farbenbild, das uns an das Raster einer ausfixierten Autochrom-Lumièreplatte erinnert[1]).

Kristallviolett ergab ebenfalls ein ähnliches farbiges Bild, nur mit ein wenig anderer Farbenverteilung. Bichromat mit Alkohol scheidet im Lichte bekanntlich die unlösliche Chromichromatverbindung aus, die im ersten Moment als Grütze beweglicher Teilchen aussieht, und nach wenigen Sekunden ballen sich hier größere Gruppen zusammen (Fig. 3). Zusatz von Cresylblau ändert dies Bild nur insofern, als noch ein rötlicher Grund sichtbar wird.

4. Kritische Betrachtungen von Plotnikow über die Versuchsergebnisse. Bei der Betrachtung der Absorptionsdiagramme (Fig. 1) entsteht von selbst die Frage, ob man die Maxima *A*, *B*, *C* als Gipfelpunkte von Absorptionsstreifen, die sich übereinanderlagern, oder von einem Streifen betrachten soll.

Auf diese Frage können wir zurzeit keine Antwort geben. Es fragt sich weiter, ob wir das auf irgendwelche Weise experimentell nachzuprüfen imstande wären? Hier könnten unseres Erachtens zwei Wege eingeschlagen werden. Der eine ist von Lazareff[2]) angegeben worden und besteht in der starken Abkühlung der zu untersuchenden Substanz, bis zu der Temperatur der flüssigen Luft oder des Wasserstoffs. Dann müssen die verschiedenen Streifen sich stark zusammenschnüren und trennen, wie er es z. B. bei Pynacyanol auch tatsächlich beobachtet hat. Der zweite Weg ist von Plotnikow[3]) angegeben und besteht im Studium

---

[1]) Vielleicht würde Herrn Predvotiteleff das ultramikroskopische und kolloidchemische Studium der Farbstoffkollodiumhäutchen für seine Untersuchungen von Interesse sein. Falls aber auch nach allen möglichen chemischen und photochemischen Nachprüfungen die von ihm und seinen Schülern beobachtete Erscheinung beim Farbausbleichen (ZS. f. Phys. **32**, 226, 1925; **35**, 38, 1925) sich als von rein physikalischer Natur erweist, so wird diese aus den Beispielen für die „photochemischen" periodischen Erscheinungen einfach gestrichen. Noch auf eins möchten wir aufmerksam machen, daß der gewöhnliche Äther, der für die Kollodiumherstellung benutzt wird, meistens als Verunreinigung: Fuselöl, Weinöl, H_2O_2, O_3, Aldehyde, Vinylalkohol, S-Verbindungen, Ätherperoxyde, Wasser, Alkohol usw. enthält (vergl. Krausch, Prüfung chem. Reagenzien. Berlin 1896).

Die Zellulose gibt mithin Asche (SiO_2) und Eisen als Verunreinigung. Alle diese Faktoren können einen chemischen oder photochemischen Einfluß auf das Ausbleichen der Farbstoffe ausüben. Und erst wenn man sich vergewissert hat, daß diese es nicht tun, kann man rein physikalische Erklärungen aufstellen.

[2]) Lazareff, ZS. f. phys Chem. **100**, 266, 1922; vgl. Plotnikow, Lehrb. allgem. Photoch., 1920, S. 207.

[3]) Plotnikow, ZS. f. phys. Chem. **79**, 641, 1912; Photoch. Studien, Mong. russ. Moskau 1912; ZS. f. wiss. Photogr. **19**, 40, 1919.

des Einflusses des Mediums auf die Absorptionskonstanten der betreffenden Substanz. Es wird dabei angenommen, daß die Lichtabsorptionskonstanten eines Absorptionsstreifens bei verschiedenen Wellenlängen sich in gleicher Weise mit der Änderung des Mediums verändern werden; zwei verschiedene Streifen müssen sich verschieden und mitunter auch in entgegengesetzter Richtung verändern. Die ersten Versuche in dieser Hinsicht wurden von ihm am Brom gemacht, wo auch tatsächlich eine verschiedene Beeinflussung der Konstanten durch das Medium konstatiert wurde. Diese Messungen sind aber noch zu mangelhaft, da sie nur an einigen Linien des Quecksilberspektrums ausgeführt wurden, und erfordern deshalb eine Fortsetzung und Ausbreitung der Messungen auf das ganze Spektrum. Dann wird man erst imstande sein, irgendwelche Schlüsse zu ziehen. Ähnliche Messungen müssen auch an Bichromat angestellt werden.

Für Cresylblau haben sich zwei getrennte Streifen der Lichtabsorption ergeben. Im Blauviolett und in einem Teil des Ultravioletts ist der Farbstoff ganz durchlässig. Ob die Gipfel *B* und *C* auch hier als besondere Streifen zu betrachten sind, kann man erst nach eingehender Untersuchung dieser Frage feststellen. Das allerinteressanteste Resultat hat der Streifen der photochemischen Absorption gegeben Bisher war man, auf Grund der Angabe von Eder[1]), der Meinung, daß Bichromat nur im Blau und Violett empfindlich ist. Hier bekommen wir aber ein ganz anderes und sehr charakteristisches Bild, nämlich, daß die Lichtempfindlichkeit sofort mit der Absorption des Lichtes bei 595 mμ im Gelb beginnt, schnell zum Maximum im Grün, etwa bis 500 mμ ansteigt, um dann langsam bis 240 mμ abzunehmen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei noch stärkerem Lichte und längerer Exposition der Streifen sich auch bis 200 mμ erstrecken wird.

Der Abstieg der Lichtempfindlichkeit oder der photochemischen Absorption ist ganz regelmäßig und gibt uns keine Andeutungen dafür, daß hier irgendwo andere Maxima, d. h. andere Streifen der photochemischen Absorption vorhanden sind. Die gewöhnliche thermische Absorption wächst dagegen ständig, aber unregelmäßig in der Richtung des ultravioletten Endes. Wenn diese Schlußfolgerung, daß wir es hier nur mit einem Streifen zu tun haben, richtig ist, so müssen in diesem ganzen Gebiete der Lichtempfindlichkeitszone die photochemischen Eigenschaften dieselben sein, nämlich, wir müssen immer denselben Temperatur-

[1]) Eder, Wien. Ber. **128**, 30, 1919.

koeffizienten 1, den Plotnikow[1]) schon früher gefunden hat, erhalten, und im ganzen Streifen muß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der „photochemischen Absorption" sein und der Proportionalitätskoeffizient muß unabhängig von der Wellenlänge stets derselbe bleiben. Nun fragt es sich, wie sollen wir diese photochemische Absorption messen und sie von der allgemeinen Absorption quantitativ trennen? Vorläufig haben wir noch keine Methode dazu, und wenn einmal eine gefunden wird, so wird zugleich auch eins der wichtigsten Kapitel der Photochemie aufgeschlossen. Bestimmen wir aber diesen Proportionalitätsfaktor in bezug auf die allgemeine Lichtabsorption, so werden wir selbstverständlich keine Regelmäßigkeiten erhalten können, was früher irrtümlicherweise so gedeutet wurde, daß das Grotthus-van't Hoffsche photochemische Absorptionsgesetz in solchen Fällen nicht gültig ist. Nach oben Gesagtem ist es aber klar, daß es sich hier nur um eine scheinbare Abweichung handeln kann, die dadurch entsteht, daß man noch nicht imstande ist, die thermische Absorption quantitativ zu eliminieren.

Der zweite interessante Befund ist das, daß die Zugabe des Farbstoffes zu Bichromat keine Änderung in der spektralen Empfindlichkeit ergibt, ungeachtet dessen, daß die gesamte Absorption stark verändert wird; sie summiert sich aus den beiden Absorptionen des Bichromats und des Farbstoffs, ob streng additiv oder nicht, können erst die weiteren Versuche entscheiden, denn, wie Plotnikow[2]) seinerzeit gezeigt hat, besteht bei vielen Farbstoffen ein kompliziertes Verhältnis. Das Farbstoffmolekül scheint von Hause aus nicht photoaktiv zu sein, denn weder im Wasser, noch in Kollodium oder Gelatine konnte eine chemische Veränderung konstatiert werden[3]). Aus diesem Grunde tritt hier als photochemische Komponente ausschließlich das Bichromat hervor. Man könnte diese Kombination zur Prüfung des Lichtverteilungsgesetzes zwischen zwei lichtabsorbierenden Medien verwenden.

Die Lichtverteilung zwischen zwei oder mehreren absorbierenden Komponenten ist in der Photochemie ein Kapitel für sich, das noch seiner Lösung harrt. Bisher sind hier zwei Richtungen vorhanden, die eine wird von Plotnikow, die andere von Langedijk vertreten. Das experimentelle Material ist noch so dürftig, daß man zurzeit noch nicht

---

[1]) Plotnikow, ZS. f. wiss. Photogr. **19**, 40, 1919.

[2]) Derselbe, ZS. f. phys. Chem. **79**, 641, 1912.

[3]) Nebenbei sei bemerkt, daß dieser Farbstoff in Kombination mit Äskulin oder Chininsulfat ein gutes Lichtfilter für die blaue Quecksilberlinie 436 mμ ergeben muß.

entscheiden kann, welcher von diesen Richtungen man den Vorzug geben soll[1]).

Erst weiteres gründliches experimentelles Studium kann uns einen Entscheid darüber bringen.

Und noch eine Frage steht im Zusammenhang mit dem oben Erwähnten, nämlich die Frage der gleichzeitigen Wirkung verschiedener Strahlen. Haben wir nur einen Streifen der photochemischen Absorption, so müßte eigentlich die Summe der Einzelwirkungen verschiedener monochromatischer Strahlen gleich sein der gleichzeitigen, also summarischen Wirkung aller Strahlen. Ob das tatsächlich so sein wird, das kann nur der Versuch entscheiden. Beim Vorhandensein mehrerer Streifen der photochemischen Absorption braucht diese additive Regel nicht zu gelten. Und wie die Versuche von Plotnikow[2]) gezeigt haben gilt sie auch nicht, sondern die Summe der Einzelwirkungen hat sich fast um 50 Proz größer als die summarische Wirkung ergeben. Padoa und Nerina[3]) haben diese an mehreren Reaktionen bestätigt gefunden, wobei sie noch größere Differenzen erhalten haben.

In unserem Falle ist der Streifen der photochemischen Absorption mit seinem Maximum nach den längeren Wellen gerichtet. Ist das als eine allgemeine Regel zu betrachten? Die bisherigen rein qualitativen Beobachtungen scheinen diesem nicht zu widersprechen.

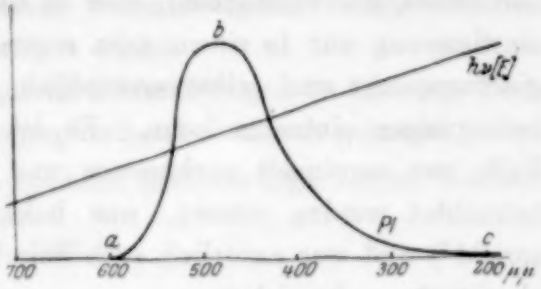


Fig. 4.

Wenn wir die Stärke der Bräunung des Bichromats, die wir schätzungsweise mit dem Auge bestimmen können, auf die Abszisse bringen und die Wellenlängen als Ordinaten nehmen, so erhalten wir die Plotnikowsche Kurve *abc* in der Fig. 4.

Nehmen wir als Anregungshypothese an, daß der Charakter der Kurve der photochemischen Absorption bei allen Lichtreaktionen mit einem Streifen der photochemischen Absorption derselbe bleibt und daß nur die Höhe des Gipfels und die Ausbreitung des Streifens variieren können, so muß sich auch ein allgemeiner mathematischer Ausdruck

---

[1]) Diese Bemerkung sowie auch die beiden Oxforder Vorträge von Plotnikow (Trans. Faraday Soc. **21**, 63, 1925, Part 3) können als Antwort auf den Aufsatz von Langedijk (Rec. trac. chim. Pays-Bas. **44**, 931, 1925) über diese Frage dienen.

[2]) Plotnikow, ZS. f. phys. Chem. **79**, 641, 1912.

[3]) Padoa und Nerina, Gaz. chim. ital. **54**, 147, 1924.

dafür finden lassen. Man könnte versuchen, auf quantentheoretischem Wege dazu zu kommen; man kann aber auch auf empirischen Wege dazu gelangen, falls ein umfangreiches Versuchsmaterial vorliegen wird. Nach dem äußeren Anblick der Kurve zu urteilen, könnte hier eine Formel von der Art des Planckschen Strahlungsgesetzes oder von $y = a[e^{-k_1 x} - e^{-k_2 x}]$ und ähnlichen Formen anwendbar sein. Die weitere Erforschung dieser grundlegenden Frage wird uns schon den richtigen mathematischen Ausdruck einmal geben. Aber auch der bloße Anblick dieser Kurve $a\,b\,c$ gibt uns die Möglichkeit, manche wichtige Schlüsse zu ziehen. Jetzt ist es verständlich, warum das Einsteinsche photochemische Gesetz mit der Erfahrung so wenig übereinstimmt. Wenn man dies Gesetz graphisch darstellt, so ergibt es eine breite Parabel (Einsteinsche $h\nu$-Kurve) ohne Anfang und ohne Ende. Diese kann ganz über unsere Kurve $a\,b\,c$ gehen, sie kann sie schneiden, wie es in der Fig. 4 gezeichnet ist, und sie kann sie auch tangieren. Und in diesem letzten Falle sind, wenn dazu noch der Nutzkoeffizient der photochemischen Absorption 1 ist, d. h. daß die ganze photochemisch absorbierte Energie in die chemische umgewandelt wird, werden die beiden Energiewerte: der aus dem Versuch gefundene und der nach der Einsteinschen Formel berechnete, übereinstimmen; aber es ist auch sofort klar, daß diese Übereinstimmung nur in einem sehr engen Wellenlängenintervall beim Tangierungspunkt und selbstverständlich nur unter bestimmten Versuchsbedingungen eintreten kann. Es ist auch weiter klar, daß derartige Fälle nur vereinzelt vorkommen und als eine sehr seltene Ausnahme betrachtet werden müssen, was bekanntlich auch den Tatsachen entspricht[1]) und was natürlich auch kein Recht gibt, die Einstein-Formel als Gesetz zu bezeichnen.

Die Aufgabe der quantentheoretischen Forschung ist es, auf Grund von diesem und weiteren experimentellen Ergebnissen die wahre Form der Funktion der Abhängigkeit der photochemischen Absorption und ihren Nutzkoeffizienten von der Wellenlänge, von der Temperatur und von dem Chemismus der betreffenden photoaktiven Reaktionskomponente zu bestimmen und sie quantentheoretisch auszudrücken[2]).

---

[1]) Vgl. Plotnikow, Oxforder Vorträge (Trans. Faraday Soc. **21**, 63, 1925, Part 3; ZS. f. wiss. Photogr. **21**, 133, 1922; **22**, 110, 1923) und Dhar und Mükeriji, in demselben Oxforder Band der Farad. Soc.

[2]) Die in diesem Kapitel angestellten Betrachtungen könnten als Antwort an alle diejenigen dienen, die noch an irgendwelche Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes glauben. Vgl. z. B. Jung, S. 1507. Stähler Handb. d. Arbeitsn. **2**, 2, 1925. Kellermann, Chem. Kal. 1926. Meidinger, ZS. f. angew. Chem. **38**, 1029, 1925.

Ähnliche Verhältnisse haben sich auch bei Gyulai[1]) beim Vergleich der allgemeinen Lichtabsorptionskurve mit der beim selektiven photoelektrischen Effekte des blau und violett gefärbten Steinsalzes erhaltenen ergeben. Es ist anzunehmen, daß die photoelektrische Kurve unserer photochemischen Absorption entspricht und ihre äußere Form ist der unseren auch weitgehend ähnlich.

5. Kurze Zusammenfassung und Schluß. 1. Es wurde mit Hilfe des großen Quarzspektrographen von Hilger eine Reihe von Spektrogrammen von Bichromat bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken erhalten, aus denen hervorgeht, daß die Lichtabsorption im Gelb bei etwa 595 mμ beginnt und sich mit immer zunehmender Stärke der Absorption bis in das äußerste Ultraviolett erstreckt.

2. Auf dieselbe Weise wurde mit Hilfe einer Lichtquelle von etwa 100000 Hefnerkerzen das Spektrogramm der „photochemischen Absorption" auf einer Bichromatkollodiumplatte erhalten, wobei sich das Resultat ergeben hat, daß auch die photochemische Absorption im Gelb bei 595 mμ beginnt, im Grün etwa bei 500 mμ ein Maximum erreicht und dann langsam bis etwa 240 mμ abnimmt.

3. Es wurden Betrachtungen über das Verhältnis des Einsteinschen photochemischen Gesetzes zu diesem Versuchsergebnis angestellt, aus denen sich seine volle Unbrauchbarkeit ergibt.

4. Es wurden ultramikroskopische Beobachtungen an manchen Farbstoffen ausgeführt und mikrophotographische Aufnahmen gemacht.

Zagreb, 25. Jan. 1926, Phys.-chem. Inst. der Kgl. Techn. Hochsch.

---

[1]) Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 414, 1926.

Die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten.

Von **Adolf Smekal** in Wien.

(Bemerkungen zu der gleichnamigen Veröffentlichung von A. Joffé und E. Zechnowitzer.)

(Eingegangen am 29. Januar 1926.)

Es wird gezeigt, daß der von Joffé und Zechnowitzer gezogene Schluß auf eine Unwirksamkeit des mikrokristallinen Baues verformter Kristalle für die elektrolytische Leitfähigkeit nicht gerechtfertigt ist. Alle von diesen Autoren experimentell gefundenen Tatsachen stimmen mit den Folgerungen der „Oberflächentheorie" der elektrolytischen Stromleitung in kristallisierten Körpern überein.

Wie bereits im Vorjahr mehrfach hervorgehoben worden ist [1]), erscheint es kaum möglich, die von v. Hevesy für die elektrolytische Leitung in Festkörpern vertretene „Platzwechsel"-Theorie mit den bekannten Bedingungen der Kristallgitterstrukturen verträglich zu machen. Vielmehr hat sich gezeigt, daß man dem idealen Laue-Bornschen Kristallgitter der heteropolaren Salze ohne Bedenken die elektrolytische Leitfähigkeit Null zuschreiben kann; da die Realkristalle ausnahmslos ein submikroskopisch-feinmaschiges Netz von Poren und anderen Gitterinhomogenitäten besitzen, genügt es, ihre beobachtbare Leitfähigkeit auf das Vorhandensein thermischer Ionenbeweglichkeiten an „inneren" (und äußeren) Oberflächen zurückzuführen. Offenbar kann diese Vorstellung insofern als Vertiefung der Auffassung v. Hevesys angesehen werden, als sie mit Molekularvorgängen operiert, deren Wirksamkeit den vermuteten Platzwechselvorgängen gleichkommt, wenn sie sie auch auf zweidimensionale Bereiche einschränkt. Es liegt auf der Hand, daß alle von v. Hevesy zugunsten seiner Auffassung namhaft gemachten Umstände, die eine „Auflockerung" der Kristallgitter in seinem Sinne begünstigen sollten, auch für die neue Auffassung in der gleichen Richtung tätig sind. So bedingt z. B. Temperaturerhöhung eine Vergrößerung der Oberflächen-Ionenbeweglichkeiten, welche in den bekannten Ionenstrahlversuchen von G. C. Schmidt unmittelbar verfolgbar geworden sind; Vergrößerung der äußeren Oberflächen, wie sie beim Übergang vom Einkristall zum (merklich ungeordneten) Kristallaggregat erhalten werden

---

[1]) A. Smekal, Wien. Anz. 25. Juni 1925, S. 159; Phys. ZS. **26**, 707, 1925; Wien. Anz. 22. Oktober 1925, S. 191; Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 50 u. 52, 1925.

kann, und ähnlich auch Fremdbeimengungen, führen dagegen zu einer Zunahme der wirksamen „Gesamtoberfläche" des elektrolytischen Leiters.

Von einer Anschauung ausgehend, welche der oben dargelegten verwandt zu sein scheint, versuchen die in der Überschrift genannten Autoren in einer eben erschienenen Veröffentlichung[1]) den nach v. Hevesy „auflockernd" wirkenden Übergang vom Einkristall zum Vielkristall als für die elektrolytische Leitung belanglos nachzuweisen. Künstliche Steinsalzkristalle werden einer langsamen plastischen Deformation unterworfen und auf eine etwaige Änderung ihrer spezifischen Leitfähigkeit geprüft. Nähere Angaben über die Versuchsanordnung, insbesondere über die Richtung des verformenden Kraftangriffes werden bedauerlicherweise unterlassen[2]). Als Endergebnis wird Konstanz[3]) der elektrolytischen Leitfähigkeit innerhalb der wohl höchstens 5 Proz. betragenden Meßgenauigkeit angegeben. Jedesmal, wenn durch einen Gleitsprung des Kristalls eine Vergrößerung seiner äußeren Oberfläche entsteht, wird allerdings eine deutliche und plötzliche Stromvergrößerung festgestellt, welche nachher teilweise zurückgeht; bezüglich dieser, im Falle ihrer Realität höchst wichtigen Tatsache fehlen quantitative Angaben leider vollständig.

Aus der zuletzt erwähnten Erscheinung schließt Joffé, daß eine Zunahme der elekrolytischen Leitfähigkeit nur bei Entstehung neuer freier Oberflächen möglich ist. Wie man sieht, stimmt diese Auffassung mit der eingangs erwähnten, bereits früher gefolgerten des Verfassers völlig überein; inwieweit es aber berechtigt erscheint, sie aus dem vorliegenden experimentellen Befund zu folgern, entzieht sich mangels aller Zahlenangaben der Beurteilung. Trotzdem hier mancherlei Zweifel geltend gemacht werden könnten, möge diese Folgerung Joffés einstweilen als unbedenklich hingenommen werden. Während Joffé aus der gefundenen Unveränderlichkeit der spezifischen Leitfähigkeit bei plastischer Deformation aber auf völlige Unwirksamkeit der mikro-

[1]) A. Joffé und E. Zechnowitzer, ZS. f. Phys. **35**, 446, 1926.

[2]) Dieser Mangel ist auch bei der vorangehenden Veröffentlichung von A. Joffé und M. Lewitsky, ZS. f. Phys. **35**, 442, 1926, zu verzeichnen und einer befriedigenden Urteilsbildung über den dort geschilderten Sachverhalt recht abträglich.

[3]) In meinem Danziger Vortrag, ZS. f. Phys. **26**, 707, 1925, habe ich auf S. 711 angegeben, daß Joffé eine Zunahme der elektrolytischen Leitfähigkeit mit der Reckung gefunden hat, welche Angabe auf eine mündliche Mitteilung eines Teilnehmers vom Delfter Kongreß 1924 zurückgeht. Vielleicht ist sie auf die nachfolgend erwähnte vorübergehende Leitfähigkeitszunahme bei Gleitsprüngen des Kristalls zu beziehen, von welcher unten noch zu reden sein wird.

kristallinen Struktur schließen will, möchten wir glauben, hier sachgemäßer zu bleiben, wenn wir bloß keine merkliche Veränderung des Einflusses dieser Struktur feststellen und die Ursache davon in den Besonderheiten des Deformationsvorganges erblicken. Hierzu muß allerdings erkannt werden, daß die elektrolytische Leitung, wie eingangs hervorgehoben, ausschließlich durch die Porenstruktur der Realkristalle bedingt wird [1]). Deformiert man nämlich den Realkristall, so werden die günstigst gelegenen Porenzonen zu Gleitflächenscharen ausgearbeitet [2]), wobei somit ein Teil der vorhandenen „inneren" Oberflächen benutzt wird, jedoch keine Neubildung solcher Flächen eintritt. Es findet demnach keine Vergrößerung der „inneren" Oberflächen statt, aber auch keine merkliche Verminderung, da der in die äußere Begrenzung des Kristalls übergehende Teil der Gleitflächen gegenüber dem in seinem Innern verbleibenden als verschwindend klein angesehen werden darf. Da bei der Reckung überdies nur ein sehr geringer Prozentsatz der „Gesamtoberfläche" des festen elektrolytischen Leiters in Mitleidenschaft gezogen wird [2]), vermögen die mit der Verfestigung verbundenen Veränderungen der Gleitbahnen keine größenordnungsmäßig merkliche und dauernde Beeinflussung der elektrolytischen Leitung herbeizuführen. Vom Standpunkt der „Oberflächentheorie" der elektrolytischen Stromleitung ist demnach keinerlei größere Veränderung der spezifischen

[1]) Nach Joffé soll „die Leitung der heteropolaren Kristalle durch normale Dissoziation zu erklären" sein, doch wird nichts darüber gesagt, welches die Kennzeichen dieses Vorganges sind und wie die Fortbewegung der Ionen im Kristall — die Hauptschwierigkeit der bisherigen Auffassung — vorzustellen ist. — In einer seither erschienenen Veröffentlichung von J. Frenkel, ZS. f. Phys. **35**, 652, 1926, wird eine Theorie der elektrolytischen Festkörperleitung entwickelt, welche nach Angabe des Verfassers von den Joffé'schen Vorstellungen ihren Ausgangspunkt nimmt. Die Theorie Frenkels ist aber unhaltbar, da sie die Existenz eines von den beweglichen Ionen aufgesuchten „Zwischengitterraumes" postuliert, welche mit allen bekannten Kristallstrukturdaten unvereinbar ist — außer wenn man den „Zwischengitterraum" mit Porenoberflächen und Porenrauminhalten gleichsetzen würde, wie es den eingangs geschilderten Vorstellungen entspricht. Auf weitere, davon nicht unabhängige Schwierigkeiten wird in der Frenkelschen Arbeit S. 657 selbst hingewiesen. Die Widerlegung der gelegentlichen Vermutung von v. Hevesy, daß die elektrolytische Leitung in Kristallen auf Verschiebung ganzer Ionenkolonnen beruhen könnte, wird von Frenkel A. Joffé zugeschrieben, während sie tatsächlich bereits vor Joffé von G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **10**, 80, 1922, selbst erbracht worden ist (Zusatz b. d. Korrektur).

[2]) A. Smekal, Phys. ZS. **26**, 707, 1925. Näheres hierüber und über die Molekulartheorie der Verfestigungsvorgänge in einer bald erscheinenden Erweiterung eines in der Ortsgruppe Wien der Deutschen Gesellschaft für technische Physik am 9. November 1925 gehaltenen Vortrages.

Leitfähigkeit bei plastischer Deformation zu erwarten — ganz wie es Joffé und Zechnowitzer experimentell gefunden haben [1]).

Wie anderwärts noch ausführlicher gezeigt werden wird, ist für eine experimentelle Verfolgung der Molekularvorgänge an verformten Kristallen der lichtelektrische Effekt als der geeignetste Indikator anzusehen, da er praktisch an jedes Einzelatom im Bereich einer Gitterinhomogenität heranzukommen gestattet. Die Ergebnisse dieser Betrachtungsweise haben bereits früher voraussehen lassen [2]), daß meßbare, schnell abklingende Änderungen der elektrolytischen Leitfähigkeit nur im Anschluß an Gleitbewegungen der Kristalle beobachtbar sein dürften. Es ist nämlich zu erwarten, daß die zum Einsatz des Gleitvorganges erforderliche mechanische Arbeitsleistung zahlreiche in der Gleitebene gelegene Gitterionen so weitgehend lockert, daß diese während des Gleitens vom elektrischen Felde fortbewegt werden und einen vorübergehenden Stromstoß hervorbringen können. Daß diese Erscheinung von Joffé und Zechnowitzer tatsächlich gefunden worden zu sein scheint, darf vielleicht als das wichtigere Ergebnis ihrer Untersuchung angesehen werden; sie wäre wert, quantitativ weiter verfolgt und allenfalls auch bei solchen nichtregulären Kristallen untersucht zu werden, an welchen die theoretisch bedeutungsvolle Richtungsabhängigkeit der elektrolytischen Leitung bereits von Joffé sichergestellt worden ist [3]).

Wien, Universität, II. Phys. Inst., 27. Januar 1926.

---

[1]) Der Unterschied, den G. v. Hevesy, ZS. f. Phys. **10**, 80, 1922, demgegenüber für die Leitfähigkeit von Einkristall und ungeordnetem Vielkristallaggregat fand, ist durch die verschiedenartige elektrolytische Wirksamkeit „äußerer" und „innerer" Oberflächen bedingt (deren Größenordnung beim Vielkristallaggregat miteinander vergleichbar werden kann), wie auch durch die Ungleichheit der Temperaturkoeffizienten beider Fälle näher belegt wird.

[2]) Siehe etwa Anm. 2, S. 290; auch bereits Phys. ZS. **26**, 707, 1925, S. 711, ferner Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 50 und 52, 1925.

[3]) A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

Über die Rotationsentropie der zwei- und mehratomigen Gase[1]).

Von **Koloman Széll** in Cluj-Kolozsvár-Klausenburg.

(Eingegangen am 1. Februar 1926.)

Es wird die Rotationsentropie der zwei- und mehratomigen Gase auf Grund der Planckschen Untersuchungen über die physikalische Struktur des Phasenraumes unter der Voraussetzung berechnet, daß die Phasenpunkte in den auf die Rotationskoordinaten bezüglichen Phasenräumen der einzelnen Molekeln nur auf bestimmten Stellen liegen können. Die bei hoher Temperatur erhaltenen Gleichungen stimmen mit den von Sackur, Planck, Tetrode, Ehrenfest und Trkal gefundenen Resultaten überein.

Nach den gastheoretischen Untersuchungen ändern sich die Rotationsenergie, die Rotationskoordinaten der Gasmolekeln unabhängig von der Translationsenergie und den Translationskoordinaten. Der auf die Rotationskoordinaten bezügliche Teil der Entropie: die Rotationsentropie kann also von dem den Translationskoordinaten angehörigen Teile unabhängig berechnet werden.

Im folgenden wird die Rotationsentropie der zwei- und mehratomigen Gase auf Grund der Planckschen Untersuchungen über die physikalische Struktur des Phasenraumes berechnet. Es fragt sich, ob die Phasenpunkte den Phasenraum stetig erfüllen können oder nicht. Nach den verschiedenen Anwendungen der Quantentheorie ist es wahrscheinlich, daß nur bestimmte quantentheoretisch ausgezeichnete Zustände möglich sind.

In einer neueren Arbeit[2]) hat Planck die thermodynamischen Eigenschaften des einatomigen Gases aus der physikalischen Struktur des Phasenraumes des Gases unter der Voraussetzung abgeleitet, daß im Phasenraum nur ganz bestimmte Phasenbahnen vorkommen, die Translationsbewegung der Molekel wird also gequantelt. In meinen Untersuchungen nehme ich an, daß die Phasenpunkte in den auf die Rotationskoordinaten bezüglichen Phasenräumen der einzelnen Molekeln nur auf bestimmten Stellen liegen können. Weiter setze ich voraus: 1. Das betrachtete Gas ist ein ideales Gas. 2. In den Molekeln können wir von den Bewegungen der Atome und der Elektronen absehen, wir können

[1]) Aus einer der Kgl. Ung. Akademie der Wissenschaften in der Sitzung am 26. Oktober 1925 vorgelegten Arbeit des Verfassers.

[2]) M. Planck, Berl. Ber. 1925, S. 49; vgl. Berl. Ber. 1916, S. 653.

also die Gasmolekeln als starre Körper behandeln. 3. Die von der endlichen Ausdehnung der Molekeln herrührende Volumenkorrektion ist vernachlässigbar.

I. Die Rotationsentropie der zweiatomigen Gase.

§ 1. Stellen wir uns das aus N gleichartigen Molekeln bestehende zweiatomige Gas vom Volumen V und der Temperatur T vor. Die thermodynamischen Eigenschaften des Gases können wir aus dem folgenden Ausdruck der freien Energie bestimmen [1]):

$$F = -kT \ln \sum e^{-\frac{U}{kT}} \tag{1}$$

bzw.

$$F = -kT \ln \sum P e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{1a}$$

wo U die Energie des Gases in irgend einem quantenmäßig möglichen Zustand bedeutet und die Summe über alle quantenmäßig möglichen Zustände zu erstrecken ist. Nach unserer Annahme treten nur diese quantenmäßig möglichen Zustände auf. Bei der Ableitung der Gleichung (1) haben die Elementargebiete, die Zellen, gleiche Volumina (h^{5N}) im $10N$ dimensionalen Phasenraum des Gases. Bei der Ableitung von (1a) sind die Zellen von verschiedener Größe, $h^{5N} P$, wo P das statistische Gewicht der betreffenden Zelle angibt. Setzt man statt der Energie U die quantenmäßig möglichen Energiewerte der Molekeln ein, so erhält man:

$$F = -kT \ln \left(\sum_n e^{-\frac{u_n}{kT}} . \sum_n e^{-\frac{u_n}{kT}} \ldots \right) = -kT \ln \left(\sum_n e^{-\frac{u_n}{kT}} \right)^N \tag{2}$$

bzw.

$$F = -kT \ln \left(\sum_n p_n e^{-\frac{u_n}{kT}} . \sum_n p_n e^{-\frac{u_n}{kT}} \ldots \right) = -kT \ln \left(\sum_n p_n e^{-\frac{u_n}{kT}} \right)^N, \tag{2a}$$

wo u_n in Phasenräumen der einzelnen Molekeln die quantenmäßig mögliche Energie der $n$ten Zelle, p_n das statistische Gewicht derselben Zelle bedeutet.

Die quantenmäßig mögliche Energie der Molekeln können wir auf folgende Weise berechnen: Der Phasenraum einer Molekel ist:

$$V_P = \iiint \ldots dx\, dy\, dz\, d\vartheta\, d\varphi\, dp_x\, dp_y\, dp_z\, dp_\vartheta\, dp_\varphi, \tag{3}$$

wo x, y, z die Translationskoordinaten der betreffenden Molekel, ϑ, φ die die positive Richtung der Symmetrieachse der Molekel bestimmenden Winkel, p_x, p_y, p_z, p_ϑ, p_φ die entsprechenden Impulskoordinaten be-

[1]) Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, 5. Aufl., Gleichung (433).

zeichnen, die Integration ist zwischen der Energie 0 und u_0 über alle möglichen Werte der Koordinaten zu erstrecken.

Zwei Phasenpunkte im Phasenraum des Gases, die sich nur dadurch unterscheiden, daß zwei Molekeln ihre Translations-, Rotations- und Geschwindigkeitskoordinaten vertauscht haben, bezeichnen den durch das nämliche Wertsystem der Koordinaten bestimmten Zustand des Gases. Folglich müssen wir bei jedem durch irgend ein System der Koordinaten bestimmten Zustand $N!$ verschiedene Phasenpunkte unterscheiden. Der Phasenraum zerfällt also in $N!$ kongruente Teile, und weil der Phasenraum des Gases dem Produkt der Phasenräume der einzelnen Molekeln gleich ist, besteht der Phasenraum jeder einzelnen Molekel (mit Berücksichtigung der Stirlingschen Formel) aus $\frac{N}{e}$ kongruenten Stücken. Infolgedessen erhalten wir (wenn das Gas N Molekeln enthält) wegen der Erhaltung der Eindeutigkeit für den Phasenraum einer Molekel:

$$V_P = \frac{e}{N} \iiint \ldots dx\,dy\,dz\,d\vartheta\,d\varphi\,dp_x\,dp_y\,dp_z\,dp_\vartheta\,dp_\varphi \qquad (3\,a)$$

Der auf die Rotationskoordinaten bezügliche Phasenraum (und nur von diesem ist im folgenden die Rede) ist aus (3 a):

$$V'_P = \iiint\!\!\iint d\vartheta\,d\varphi\,dp_\vartheta\,dp_\varphi,$$

$$V'_P = 8\pi^2 J u, \qquad (4)$$

wo J das Trägheitsmoment und u die größte Rotationsenergie der Molekel bedeutet. Daher ist die Anzahl der Zellen von der Größe h^2:

$$n = \frac{8\pi^2 J u}{h^2} \qquad (5)$$

und die quantenmäßig mögliche Rotationsenergie der Molekel beträgt:

$$u = \frac{h^2 n}{8\pi^2 J}, \quad n = 1, 2, 3 \ldots \qquad (6)$$

Wenn die Rotationsenergie u in (5) im Phasenraum der extreme Energiewert der äußersten Zelle ist, der zwischen zwei benachbarten Zellen liegt, so ist die quantenmäßig mögliche Rotationsenergie der $n$ten Zelle allgemein, ähnlich dem Verfahren [1]) von Planck:

$$u_n = \frac{h^2 (n - n_0)}{8\pi^2 J}, \qquad (6\,a)$$

wo n_0 ein konstanter, positiver, echter Bruch ist. Es gäbe eine spezielle Voraussetzung, die äußerste Energie der Zellen als quantenmäßig mög-

[1]) M. Planck, Berl. Ber. 1925, S. 51.

liche Energie zu nehmen. Die freie Energie lautet also auf Grund von (2) und (6a):

$$F = -RT\ln\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\sigma(n-n_0)}, \tag{7}$$

wobei

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 JkT} \tag{8}$$

bedeutet. Bei hoher Temperatur ($\sigma \ll 1$) ist

$$F = -RT\ln\int_1^{\infty} e^{-\sigma(n-n_0)}\,dn = -RT\ln\left\{\int_0^{\infty} e^{-\sigma x}\,dx - \int_0^{1-n_0} e^{-\sigma x}\,dx\right\}, \tag{9}$$

$$F = -RT\ln\frac{8\pi^2 JkT}{h^2} \tag{9a}$$

und für die Rotationsentropie ergibt sich:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = R\ln\frac{8\pi^2 eJkT}{h^2}. \tag{10}$$

§ 2. Bei der allgemeineren Untersuchung des Phasenraumes nehmen wir an, daß die einzelnen Zellen verschiedene statistische Gewichte haben. Die Summe der den verschiedenen Zellen angehörigen Gewichte ist gleich der Anzahl der Zellen von der Größe h^2, daher ist mit Hilfe der Gleichung (5)

$$p_1 + p_2 + \cdots + p_n = \frac{8\pi^2 Ju}{h^2}. \tag{11}$$

Über die Werte der p können wir nichts Bestimmtes sagen. Nach den auf die quantenmäßig mögliche Rotationsenergie der zweiatomigen Gasmolekel bezüglichen Untersuchungen ist es wahrscheinlich, daß wir die bei einatomigen Gasen gemachte Voraussetzung von Planck[1]) hier auch aufrecht erhalten können. Nach dieser allgemeineren Annahme ist die Summe der den verschiedenen Zellen einer Molekel angehörenden Gewichte gleich der mit der Koordinatenzahl potenzierten Zellenzahl, d. h.

$$p_1 + p_2 + \cdots + p_n = n^2, \tag{12}$$

wo n jetzt die Anzahl der verschieden großen Zellen bedeutet. Die quantenmäßig mögliche Rotationsenergie der $n$ten Zelle ist also aus (11) und (12)

$$u_n = \frac{h^2(n-n_0)^2}{8\pi^2 J}, \quad n = 1, 2, 3 \ldots; \tag{13}$$

[1]) M. Planck, Berl. Ber. 1925, S. 55.

wenn $n_0 = 1$ ist, stimmt diese Energie mit dem Planckschen Werte[1]) der Rotationsenergie der zweiatomigen Gasmolekel überein. Die freie Energie ist also auf Grund von (2a) und (13):

$$F = -RT \ln \sum_{n=1}^{\infty} [n^2 - (n-1)^2] e^{-\sigma(n-n_0)^2}. \tag{14}$$

Bei hoher Temperatur ($\sigma \ll 1$) beträgt sie

$$F = -RT \ln \int_1^{\infty} e^{-\sigma(n-n_0)^2} d n^2, \tag{15}$$

$$F = -RT \ln \left\{ 2 \int_0^{\infty} (x + n_0) e^{-\sigma x^2} dx - 2 \int_0^{1-n_0} (x + n_0) e^{-\sigma x^2} dx \right\}. \tag{15a}$$

Das zweite Integral ist verschwindend klein; wenn wir das erste Integral berechnen, das erste Glied herausheben, so ist der Logarithmus des zweiten Teiles vernachlässigbar, folglich erhält man mit Berücksichtigung von (8)

$$S = R \ln \frac{8 \pi^2 e J k T}{h^2}, \tag{16}$$

übereinstimmend mit der Gleichung (10). Dieser Ausdruck für die Rotationsentropie des zweiatomigen Gases stimmt mit den von Sackur[2]), Planck[3]), Tetrode[4]), Ehrenfest und Trkal[5]) auf ganz anderen Wegen ermittelten, bei hoher Temperatur gültigen Resultaten überein. Bei Tetrode gibt die Differenz der Entropien des zwei- und einatomigen Gases, die Differenz der Tetrodeschen Ausdrücke (17) und (16) die Rotationsentropie an. Ehrenfest und Trkal haben die chemische Konstante berechnet, hier ist vorher die Berechnung der Entropie des zwei- und einatomigen Gases bei der Vergleichung nötig.

II. Die Rotationsentropie der mehratomigen Gase.

§ 1. Betrachten wir das N gleichartige Molekeln enthaltende Gas von der Temperatur T. Der Phasenraum einer Molekel ist gegeben durch:

$$V_P' = \iint \ldots d\vartheta \, d\varphi \, d\psi \, dp_\vartheta \, dp_\varphi \, dp_\psi, \tag{17}$$

---

[1]) M. Planck, Ann. d. Phys. **50**, 393, 1916.
[2]) O. Sackur, Ann. d. Phys. **40**, 90, 1913.
[3]) M. Planck, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 419, 1915.
[4]) H. Tetrode, Proc. Amsterdam **17**, 1173 und 1175, 1915.
[5]) P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 624, 1921. Bei Ehrenfest und Trkal treten auch die für die Atome charakteristischen Konstanten und die Symmetriezahl der Molekel auf.

wo ϑ und φ bzw. ψ die die positive Richtung der dritten (L) bzw. der ersten (J) Hauptträgheitsachse bestimmenden Winkel, p_ϑ, p_φ, p_ψ die entsprechenden Impulskoordinaten bezeichnen. J, K, L seien die Hauptträgheitsmomente einer Molekel, die Rotationsenergie [1]) einer Molekel ist:

$$u = {}^1/_2 (J a^2 + K b^2 + L c^2), \tag{18}$$

wo a, b, c die Komponenten der Drehungsgeschwindigkeit in bezug auf die Hauptträgheitsachsen sind und

$$\left.\begin{aligned} a &= \sin\vartheta\cos\psi\,\dot{\varphi} - \sin\psi\,\dot{\vartheta}, \quad b = -\sin\vartheta\sin\psi\,\dot{\varphi} - \cos\psi\,\dot{\vartheta}, \\ & \qquad\qquad c = \cos\vartheta\,\dot{\varphi} + \dot{\psi}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Der Zusammenhang zwischen den Impulskoordinaten und a, b, c ist durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:

$$\left.\begin{aligned} p_\vartheta &= -J a \sin\psi - K b\cos\psi \\ p_\varphi &= J a \sin\vartheta\cos\psi - K b \sin\vartheta\sin\psi + L c\cos\vartheta \\ p_\psi &= L c. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

In (17) statt p_ϑ, p_φ, p_ψ als Integrationsvariablen a, b, c eingesetzt, erhält man:

$$V_p' = \iiint \ldots d\vartheta\, d\varphi\, d\psi\, J K L \sin\vartheta\, da\, db\, dc, \tag{17a}$$

und durch Integration über ϑ von 0 bis π, über φ und ψ von 0 bis 2π, über a, b, c von $u = 0$ bis $u = \frac{1}{2}(J a^2 + K b^2 + L c^2)$:

$$V_p' = \frac{32\pi^3}{3}\sqrt{JKL}\,\sqrt{(2u)^3}. \tag{17b}$$

Für die Anzahl der Zellen von der Größe h^3 erhalten wir also:

$$n = \frac{32\pi^3}{3h^3}\sqrt{JKL}\,\sqrt{(2u)^3}, \tag{21}$$

daraus ist die quantenmäßig mögliche Rotationsenergie der $n$ten Zelle:

$$u_n = \frac{1}{2}\left(\frac{3h^3}{32\pi^3\sqrt{JKL}}\right)^{2/3}(n - n_0)^{2/3}. \tag{22}$$

Die freie Energie ist auf Grund von (2) und (22):

$$F = -RT\ln\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}, \tag{23}$$

wo

$$\sigma = \frac{1}{2kT}\left(\frac{3h^3}{32\pi^3\sqrt{JKL}}\right)^{2/3} \tag{24}$$

[1]) Vgl. M. Planck, Ann. d. Phys. **50**, 408, 1916.

ist. Bei hoher Temperatur ($\sigma \ll 1$) ist

$$F = -RT \ln \int_1^\infty e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}} dn, \tag{25}$$

$$F = -RT \ln \left\{ 3 \int_0^\infty x^3 e^{-\sigma x^2} dx - 3 \int_0^{\sqrt[3]{1-n_0}} x^3 e^{-\sigma x^2} dx \right\}, \tag{25a}$$

$$F = -RT \ln \frac{8\pi^3 \sqrt{JKL} \sqrt{(2\pi kT)^3}}{h^3}, \tag{25b}$$

daher ist die Rotationsentropie:

$$S = R \ln \frac{8\pi^3 \sqrt{e^3} \sqrt{JKL} \sqrt{(2\pi kT)^3}}{h^3}. \tag{26}$$

§ 2. Im Falle verschieden großer Zellen beträgt die Summe der Gewichte unter Berücksichtigung von (21):

$$p_1 + p_2 + \cdots + p_n = \frac{32\pi^3}{3h^3} \sqrt{JKL} \sqrt{(2u)^3}. \tag{27}$$

Nimmt man bezüglich der statistischen Gewichte die bei den zweiatomigen Gasen [Gl. (12)] gemachte Voraussetzung an, so ist

$$p_1 + p_2 + \cdots p_n = n^3, \tag{28}$$

mithin erhalten wir für die quantenmäßig mögliche Energie der $n$ten Zelle:

$$u_n = \frac{1}{2} \left(\frac{3h^3}{32\pi^3 \sqrt{JKL}} \right)^{2/3} (n - n_0)^2. \tag{29}$$

Für die freie Energie folgt also aus (2a) und (29):

$$F = -RT \ln \sum_{n=1}^{\infty} [n^3 - (n-1)^3] e^{-\sigma(n-n_0)^2}. \tag{30}$$

Für hohe Temperaturen ($\sigma \ll 1$) ist:

$$F = -RT \ln \int_1^\infty e^{-\sigma(n-n_0)^2} dn^3, \tag{31}$$

$$F = -RT \ln \left\{ 3 \int_0^\infty (x + n_0)^3 e^{-\sigma x^2} dx - 3 \int_0^{1-n_0} (x + n_0)^3 e^{-\sigma x^2} dx \right\} \tag{31a}$$

und die Rotationsentropie:

$$S = R \ln \frac{8\pi^3 \sqrt{e^3} \sqrt{JKL} \sqrt{(2\pi kT)^3}}{h^3}, \tag{32}$$

übereinstimmend mit der Gleichung (26). Dieser Ausdruck der Rotationsentropie des mehratomigen Gases stimmt mit den von Tetrode[1]),

[1]) H. Tetrode, Proc. Amsterdam **17**, 1173 und 1181, 1915.

Ehrenfest und Trkal[1]) auf anderen Wegen ermittelten, bei hoher Temperatur gültigen Resultaten überein. In den Untersuchungen von Tetrode bestimmt die Differenz der Entropien des mehr- und einatomigen Gases die Differenz der Tetrodeschen Ausdrücke (34) und (16) die Rotationsentropie. Bei der Vergleichung mit den Resultaten von Ehrenfest und Trkal sind die beim zweiatomigen Gase erwähnten Umrechnungen nötig.

Der quantenmäßig mögliche Energiewert der mehratomigen Gasmolekel (22), (29) unterscheidet sich von den den quantenmäßig möglichen Zuständen des unsymmetrischen Kreisels angehörigen auf anderen Wegen erzielten Resultaten[2]). Dieser Unterschied ist durch unsere Definition erklärbar, laut der wir die Rotationskoordinaten bei der Bestimmung der quantenmäßig möglichen Energie als gleichberechtigt annehmen. In den Planckschen und Reicheschen Untersuchungen treten zwei Quantenzahlen auf und die explizite Darstellung der Rotationsenergie des Körpers mit den Quantenzahlen ist nur unter bestimmten Annahmen möglich.

[1]) P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 624, 1921,

[2]) M. Planck, Ann. d. Phys. **50**, 407, 1916; Berl. Ber. 1918, S. 1166; P. S. Epstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 398, 1916; Phys. ZS. **20**, 289, 1919; F. Reiche, Phys. ZS. **19**, 394, 1918.

Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt.

Von P. Debye in Zürich.

(Eingegangen am 5. Februar 1926.)

Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß das bisherige negative Resultat bei Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt es wahrscheinlich macht, daß das molekulare Bild, welches Langevin zur Abteilung des Curieschen Gesetzes benutzt, durch ein anderes ersetzt werden sollte.

Man kann vermuten, daß es möglich sein sollte, Moleküle, welche ein elektrisches Moment besitzen und zugleich paramagnetisch sind, entweder durch ein elektrisches Feld zu richten und so ein magnetisches Moment zu erzeugen, oder auch durch ein magnetisches Feld zu richten und so ein elektrisches Moment zu erzeugen[1]).

Versuche in dieser Richtung sind einmal von A. Perrier und Mitarbeitern[2]) ausgeführt. Es wurde im Prinzip gesucht nach einer Magnetisierung in der Stromrichtung eines stromdurchflossenen Drahtes aus ferromagnetischem Material. Nach einer letzten Mitteilung werden die früher gefundenen positiven Resultate in genaueren Versuchen nicht bestätigt[3])

Derselbe Hauptgedanke liegt den Versuchen von G. Szivessy zugrunde, welcher nach einer elektrischen Erregung durch ein magnetisches Feld sucht[4]). Auch diese Versuche verliefen bekanntlich negativ. L. S. Ornstein erklärt in diesem Falle das negative Resultat durch den Hinweis darauf, daß eine kristallinische Flüssigkeit als ein Aggregat von kleinen Kristallen aufgefaßt werden muß[5]).

Diese Bemerkung von Ornstein veranlaßt mich, in aller Kürze darauf hinzuweisen, daß der Richteffekt auch dann nicht zu existieren scheint, wenn Erklärungsmöglichkeiten wie die Ornsteinsche nicht vorhanden sind. Zusammen mit Huber habe ich nämlich festgestellt, daß das paramagnetische NO-Gas, dessen Moleküle höchstwahrscheinlich elek-

---

[1]) Handb. d. Radiologie (Artikel P. Debye, Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften) **6**, 703 ff., 1924.

[2]) Arch. sc. phys. et nat. (mit Staring) **5**, 333, 1923.

[3]) Vortrag in der Sitzung der Schw. Naturf. Ges. Luzern Okt. 1924, inzwischen ausführlich publiziert: Arch. sc. phys. et nat. (mit Borel) **7**, 289 u. 375, 1925.

[4]) ZS. f. Phys. **34**, 474, 1925.

[5]) Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924.

trische Dipole sind, durch ein magnetisches Feld nicht elektrisch polarisiert wird[1]). Der Effekt war jedenfalls 500mal kleiner als der zu erwartende. Auch einige Versuche mit anderen Substanzen, die wir inzwischen anstellten, verliefen ebenfalls negativ.

Stellt es sich heraus, daß solche Versuche immer negativ verlaufen, so wird es wahrscheinlich, daß die Langevinsche Theorie des Paramagnetismus nicht der molekularen Wirklichkeit entspricht und dasjenige, was beim Magnetisieren „eingestellt" wird, etwas im Atominnern ist, vielleicht im Sinne des von P. Ehrenfest vorgeschlagenen Bildes[2]).

Zürich, den 2. Februar 1926.

---

[1]) Physica (Lorentz-Heft) 5, 377, 1925.
[2]) Comm. phys. Labor. Leiden, Supplement Nr. 44b, S. 55.

Astronomische Beobachtungsergebnisse und die ballistische Theorie der Lichtausbreitung.

Von **Walter E. Bernheimer** in Wien.

(Eingegangen am 6. Februar 1926.)

An der Sonne und S Ant wird gezeigt, daß die Anwendung des ballistischen Prinzips auf die Bewegung eines leuchtenden Atoms im Gravitationsfelde der Sterne mit den Beobachtungen im Widerspruch steht. Sechs periodische Veränderliche geben Werte für Kb, die den theoretischen Grenzwert um ein Vielfaches übersteigen. Es wird gezeigt, daß große Kb auch bei Algolvariablen nicht vorkommen dürfen, und schließlich nachgewiesen, daß die Verläßlichkeit der zu großen Kb-Werten führenden astronomischen Daten, wie photometrische und Parallaxenmessungen, auch bei strenger Kritik nicht zu erschüttern ist. Damit erscheint die ballistische Theorie nicht mehr haltbar. Zum Schlusse wird gezeigt, daß die Entdeckung eines Begleiters von o Ceti mit dem ballistischen Prinzip nichts zu tun hat und daher auch nicht als eine Bestätigung desselben angesehen werden kann.

Das ballistische Prinzip der Lichtfortpflanzung von Ritz-La Rosa, eine physikalisch interessante Theorie, hat in der letzten Zeit vielfach Widerspruch erregt, der im wesentlichen darin gipfelt, daß die Konsequenzen des Prinzips für die Astronomie unannehmbar erscheinen. Demgegenüber finden wir dann in der jüngsten Literatur Erwiderungen La Rosas auf diese Einwände an De Sitter, Gramatzky, Nordmann und Le Morvan, Salet und Thirring.

Die vorliegenden Ausführungen wollen diese verschiedenen Einwände und die dazugehörigen Entgegnungen nicht nochmals darlegen, sondern befassen sich im wesentlichen mit der letzten, in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit La Rosas[1]), die als Erwiderung an Thirring bezeichnet ist. Einerseits deswegen, weil ich an der Bereitstellung des von La Rosa beanstandeten astronomischen Beobachtungsmaterials beteiligt war, und andererseits deswegen, weil die Kritik astronomischer Ergebnisse durch La Rosa eine derartige ist, daß sie eine klarstellende Antwort von astronomischer Seite erfordert.

Auf das rein physikalische Gebiet des Prinzips näher einzugehen, sei den Physikern überlassen, so wie es Sache der Astronomen ist, über astronomische Fragen Aufschluß zu geben. Wird dieser natürliche Vorgang eingehalten, so könnte es nicht, wie in der letzten Arbeit von La Rosa, vorkommen, daß ein Physiker es unternimmt, den astronomischen

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 698, 1925.

„Nichtfachmann über die Schwierigkeiten und Unsicherheiten gewisser astronomischer Messungen aufzuklären". Es sei mir nun gestattet, diese Aufklärung vom Standpunkt der Astronomie aus zu geben und damit das verschobene Bild wieder zurecht zu rücken.

Zum halbastronomischen Teil der letzten Arbeit von La Rosa nur so viel: Seine Bemerkungen über die Folgerungen aus ballistischem Prinzip und thermischem Atomzusammenstoß auf der Sonne erscheinen plausibel und werden auch von Thirring[1]) anerkannt. Hingegen wird die ballistische Theorie mit den astronomischen Beobachtungstatsachen unvereinbar, wenn wir sie, wie mich Thirring aufmerksam macht, auf die beschleunigte Bewegung eines leuchtenden Atoms im Gravitationsfeld eines Sternes anwenden. Es sei dies in Kürze an zwei Beispielen gezeigt: Nach La Rosa ist

$$dT = dt + \frac{\Delta \cdot du}{c^2}\ ^2),$$

wobei dT die Differenz der Ankunftszeiten von Anfang und Ende eines kohärenten Wellenzuges, dt die Kohärenzzeit $= 10^{-8}$ sec, Δ die Entfernung des Sternes und du die Geschwindigkeitsänderung der Lichtquelle in seinem Gravitationsfelde darstellt.

Wir erhalten dann für die Sonne (Masse $= 1{,}5 \cdot 10^{33}$ g, Radius $= 7 \cdot 10^{10}$ cm, $\Delta = 5 \cdot 10^2$ Lichtsekunden): $du = 2 \cdot 10^{-4}$ und $\frac{\Delta \cdot du}{c^2} = 10^{-11}$, mithin

$$dT = 10^{-8}\ (1 + 10^{-3}).$$

Das bedeutet, daß wir eine dementsprechende Rotverschiebung von 1 Prom. der Wellenlänge auf der Sonne beobachten müßten, also bei $\lambda = 4000$ eine solche von 4 Å. Nach diesem Ergebnis für die Sonne ist es klar, daß in weiterer Entfernung von der Erde, also bei allen Fixsternen, noch unmöglichere Zahlen herauskommen werden. Ich wähle als Beispiel den Hauptstern von S. Antliae, einem spektroskopischen Doppelstern, von dem wir bereits viele gut bestimmte absolute Daten kennen und der uns im folgenden noch einmal beschäftigen wird. Wir haben hier $M = 1{,}1 \cdot 10^{33}$, $R = 9{,}2 \cdot 10^{10}$ und $\Delta = 465$ Lichtjahre. Daraus folgt: $du = 9 \cdot 10^{-5}$ und $\frac{\Delta \cdot du}{c^2} = 4 \cdot 10^{-5}$, mithin

$$dT = 10^{-8} + 4 \cdot 10^{-5}.$$

---

[1]) Persönliche Mitteilung.

[2]) ZS. f. Phys. **31**, 134, 1925 (positives Zeichen, weil die Bewegung von der Erde weggerichtet ist).

Wegen des ungeklärten Charakters des Mechanismus der Lichtemission wollen wir im übrigen auf dieses Argument, das auf der Annahme endlicher Emissionszeit beruht, keinen besonderen Wert legen.

Ich will nun auf den rein astronomischen Teil der Arbeit von La Rosa eingehen. Thirring hat aus dem Material spektroskopischer Doppelsterne mit bekannter Parallaxe, das ich ihm zur Verfügung stellen konnte, die Daten von fünf Algolveränderlichen veröffentlicht und den zur Prüfung der ballistischen Theorie entscheidenden Wert Kb gerechnet. Nachstehend gebe ich noch einmal diese Daten, vermehrt um ein sechstes Beispiel, wobei ich bemerken will, daß die Zahl der ähnlichen Fälle noch bedeutend wachsen wird, wenn in Zukunft die Bestimmung von Parallaxen im selben beschleunigten Tempo vor sich gehen wird, wie es in der jüngsten Zeit der Fall gewesen ist.

Tabelle kurzperiodischer Doppelsterne.

	RZ Cass	WW Aur	S Ant	W UMa	u Herc	Boss 4622
Rektaszension 1900	$2^h\,39^m,9$	$6^h\,25^m,9$	$9^h\,27^m,9$	$9^h\,36^m,7$	$17^h\,13^m,6$	$18^h\,12^m\,56^s$
Deklination	$+\,69^0\,13'$	$+\,32^0\,32'$	$-\,28^0\,11'$	$+\,56^0\,25'$	$+\,33^0\,12'$	$+\,56^0\,33'$
τ in Tagen	1,19525	2,5248	0,64833872	0,3336392	2,05102	2,0747
v in km/sec Hauptstern	69,30	115,6	81	134	99,5	105,9
v in km/sec Begleiter .	—	135,1	148	188	253	—
Bestimmungsart der Parallaxe . . .	indirekt	spektroskop.	spektroskop.	spektroskop. trig.-phot.	trig.-phot.	spektroskop.
Parallaxe	0,029′	0,012″	0,007″ [1])	0,010″	— 0,023″	0,009″
Δ in Lichtjahren .	112,2	270	465	326	> 300	362
Kb Hauptstern . .	7,9	15	70	159	> 18	22,5
Kb Begleiter . .	—	17,5	128	224	> 45	—

Die von La Rosa angegebene Bedingung für Kb lautet:

$$0{,}02 < Kb < 5\ ^{2}).$$

Es sei zunächst bemerkt, daß uns die obere Grenze dieser Ungleichung viel zu hoch gegriffen erscheint. Denn nach der Theorie von La Rosa erhält der Beobachter gleichzeitig Licht aus vier Kb-Punkten der Umlaufsbahn. Für $Kb = 5$ würde man also gleichzeitig Licht aus 20 Bewegungsphasen erhalten, die über die ganze Bahn nahezu gleichmäßig verteilt sind. Wie man in diesem Falle entweder spektroskopisch oder photometrisch überhaupt noch das Vorhandensein eines Umlaufes erkennen könnte, bleibt unverständlich. In der Tat gibt auch La Rosa in seinen

[1]) In ZS. f. Phys. **31**, 137, 1925, ist in der Tabelle an dieser Stelle ein Druckfehler. Daß es nicht 0,07″, sondern 0,007″ heißen muß, erkennt man auch dort an den Werten von Δ und Kb.

[2]) ZS. f. Phys. **34**, 701, 1925.

deutschen und französischen Publikationen keine Begründung für diese Wahl seiner Ungleichung an. Aber selbst der Grenzwert von $Kb = 5$ wird bei den von Thirring angeführten Beispielen noch wesentlich überschritten, indem Werte bis 159 für die Hauptsterne und bis 224 für die Begleiter errechnet werden. Auch das neue Beispiel Boss 4622 führt zu demselben Ergebnis. La Rosa bemerkt[1]) nun zu diesen Zahlen, sie seien größer als 1, „einige sogar größer als 10“. Ich weiß nicht, ob man Werte wie 70, 128, 159 und 224 „etwas größer als 10“ nennen kann.

Nun betont La Rosa in seiner Antwort an Salet[2]), daß für Verfinsterungsvariable, deren Existenz er nicht leugnen könne und wolle, der Wert von Kb gleichgültig sei. Ich möchte dazu feststellen, daß diese Bemerkung nur für kleine Kb richtig ist. Denn da, wie schon erwähnt, der Beobachter gleichzeitig Licht aus vier Kb-Punkten der Umlaufsbahn erhält, würde selbst für den kleinsten der von Thirring angeführten Werte ein Lichtwechsel, wie er bei Bedeckungsveränderlichen tatsächlich immer beobachtet wird, gar nicht auftreten können! Was dann eintreten würde, hat La Rosa in seiner ersten Arbeit[3]) in dieser Zeitschrift schon vorausgesehen, wo er bemerkt: „... und alles, was unser Beobachter verzeichnen können wird, werden kleine Schwankungen der Helligkeit sein ..., und im nächsten Absatz: „Man begreift somit leicht, daß recht bald, d. h. bei Werten von Kb, die nicht viel höher als 10 liegen, jede Schwankung in der Helligkeit unwahrnehmbar werden wird; der Stern wird unfähig werden, uns durch Veränderung der scheinbaren Größe seine periodische Bewegung, d. h. seine Eigenschaft als «Satellit» eines «Doppel»sternes oder eines komplexeren Systems zu offenbaren.“

Ich betone daher ausdrücklichst, daß auch bei Algolveränderlichen, die einen Lichtwechsel großer Amplitude zeigen, das ballistische Prinzip ad absurdum geführt ist, sobald die Rechnung für Kb Werte größer als 10, nach obigen Darlegungen auch größer als 5, ergibt. Wieweit sie größer als 10 sind, ersieht man aus obiger Tabelle.

Diesen Schluß hat La Rosa offenbar auch selbst gezogen, sonst wäre es ja völlig überflüssig, daß er sowohl in der Antwort an Salet[4]), wie Thirring[5]) den Versuch unternimmt, die astronomischen Messungsergebnisse, die zu so riesigen Kb-Werten führen, zu erschüttern.

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 701, 1925.
[2]) C. R. **180**, 1738, 1925.
[3]) ZS. f. Phys. **21**, 342, 1924.
[4]) l. c.
[5]) l. c.

Ich komme damit zu La Rosas Kritik der Parallaxen, aus denen die hohen *Kb*-Werte erwachsen. La Rosa hat versucht, die in der Thirringschen Arbeit angeführten Parallaxenwerte nachzukontrollieren, konnte aber nur einen Wert für W UMa finden und rügt das Fehlen einer Quellenangabe. Ich bin gern bereit, nachstehend die Literatur anzugeben; im übrigen konnte wohl von vornherein angenommen werden, daß die zitierten Parallaxen unverändert den Originalarbeiten entnommen worden sind[1]).

Von den in den sechs Beispielen verwendeten Parallaxen ist nur die des Sternes RZ Cas auf direktem Wege aus den photometrischen und spektroskopischen Daten des Systems unter gewissen Annahmen gewonnen worden. Eine Fehlerabschätzung ist hier streng nur schwer durchzuführen. Ich will daher auf diesen Stern, der sowieso den kleinsten *Kb*-Wert besitzt, bei der Beweisführung verzichten. Die übrigen sind entweder photographisch-trigonometrisch, oder spektroskopisch nach der zuerst von Kohlschütter und Adams entwickelten Methode erhalten worden. Bei beiden einander gleichberechtigten Methoden lassen sich verläßliche Angaben über ihre wahrscheinlichen Fehler machen.

Als Beispiel der Unverläßlichkeit der Parallaxenmessungen führt La Rosa verschiedene Parallaxenwerte „des Sterns von Argelander-Oeltzen“[2]) an, indem er eine Tabelle aus der zitierten Yerkes-Publikation reproduziert; er vergißt nur dabei, deren letzte Kolonne mitzuveröffentlichen. Diese enthält nämlich die Angaben über die Methoden der Parallaxenbestimmung. Es ist natürlich bei Parallaxenmessungen, wie bei jeder physikalischen Messung nicht gleichgültig, ob man zur Ermittlung eines Wertes ein rohes oder ein verfeinertes Verfahren anwendet, und beim vervollkommneteren Verfahren, ob es aus älterer oder jüngster Zeit stammt. So sind Beobachtungen am Meridiankreis (im Beispiel: Flint) heute mit photographischen Bestimmungen nicht mehr konkurrenzfähig, und die Messungen von Schweizer-Socoloff, von denen übrigens, wie aus der Originaltabelle hervorgeht, der dritte Wert einfach das Mittel

[1]) RZ Cas von Graff im astronomischen Handbuch 1919, S. 91; WW Aur von Adams, Joy, Strömberg, Burwell in: The parallaxes of 1646 stars derived by the spectroscopic. method. Contr. from the Mt. Wilson Obs. Nr. 199. Astrophys. Journ. **53**, 13, 1921. — W UMa aus Yerkes Obs., Publ. **4**, Part I, 1917, und ein neuer unpublizierter Wert derselben Sternwarte nach Adams und Joy, Astrophys. Journ. **49**, 189, 1919, und eine spektroskopische Bestimmung, Quelle wie bei WW Aur — u Her aus Publ. of the Allegheny Obs. **4**, 130, 1919, und Boss 4622 aus Publ. of the Dominion Astrophys. Obs. Victoria **3**, Nr. 1.

[2]) Es gibt 39976 Argelander-Oeltzensterne, gemeint ist der Stern A.-Oe. 17415/16.

aus den zwei ersten darstellt, verdienen gegenwärtig nur historisches Interesse. Schnauder[1]) hat z. B. errechnet, daß einer Parallaxe der zweiten Serie von Flint nur $^1/_9$ Gewicht einer Allegheny- oder Mc Cormickparallaxe zukommt. Das Zitat von La Rosa ohne Angabe der Methode gibt also ein gänzlich mißdeutendes Bild. Historisch gesehen, hat es sich gezeigt, daß die Parallaxenwerte mit Verfeinerung der Beobachtungsmethoden immer kleiner geworden sind, was ganz natürlich ist. Es ist daher zu bedenken, daß die gefundenen riesigen *Kb*-Werte eher noch zu klein als zu groß sind.

Was nun die wahrscheinlichen Fehler einer modernen photographischen Parallaxe anbelangt, so ist zu sagen, daß die von den einzelnen Observatorien gemachten Angaben nicht maßgebend sind, da sie nur den inneren Fehler der Messungsreihe darstellen. Wie hoch sie trotzdem aber einzuschätzen sind, darüber hat uns Schnauder[1]) wertvolle Aufschlüsse gegeben. Er hat — bezüglich der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit hingewiesen werden — die Parallaxen modernster Methode der verschiedenen Observatorien ineinandergehängt und aus den Differenzen der errechneten wahrscheinlichen Fehler den zufälligen Fehler einer beliebigen modernen Einzelparallaxe zu 0,011″ gefunden, der sich mit dem inneren wahrscheinlichen Fehler, wie er von den betreffenden Sternwarten angegeben wird, deckt. Ich halte dies für sehr wesentlich für die Beurteilung des Wertes einer modernen Parallaxenangabe.

Das von La Rosa gebrachte Zitat für W UMa:

$$0{,}008'' \pm 0{,}010''\ \text{(Yerkes)}$$

darf trotz des im Vergleiche zur Parallaxe selbst höheren wahrscheinlichen Fehlers nicht verworfen werden, nachdem der neue unpublizierte Wert derselben Sternwarte 0,012″ und die davon gänzlich unabhängige spektroskopische Bestimmung am Mt. Wilson 0,010″ ergeben hat.

Der Variable τ Cyg, den ich trotz $Kb = 5{,}9$ in der obenstehenden Tabelle nicht angeführt habe, weil weit schlagendere Beweissterne vorlagen, hat folgende Parallaxenwerte:

$0{,}042'' \pm 0{,}008''$ spektrosk. Mt. Wilson,
$0{,}042'' \pm 0{,}011''$ Mittel aus trig.-phot. von Allegheny, Mc Cormick, Sproul u. a.,
$0{,}043'' \pm 0{,}009''$ spektrosk. Victoria.

[1]) Astron. Nachr. **217**, 1, 1923.

Auch dies gibt ein ganz anderes Bild über die Zuverläßlichkeit der modernen trigonometrischen und der damit übereinstimmenden spektroskopischen Parallaxen. Was die spektroskopischen Parallaxen, die in den obigen sechs Beispielen vorwiegend auftreten, speziell anbelangt, so sei hervorgehoben, daß über deren wahrscheinliche Fehler voneinander unabhängige Untersuchungen sowohl am Mt. Wilson, als auch in Victoria angestellt wurden. Es ergab sich, sowohl für die kalifornischen, wie kanadischen Parallaxen, übereinstimmend ein wahrscheinlicher Fehler unter 20 Proz. Während für trigonometrische Parallaxen die zufälligen und systematischen Fehler vom Wert der Parallaxe unabhängig sind, sind sie bei den spektroskopischen Parallaxen proportional den Parallaxen selbst. Die vorzüglichen trigonometrischen Parallaxen der Mc Cormick-Sternwarte ($2^1/_2$faches Gewicht von Yerkes) sind von Boss, Van Maanen, Mitchell, Adams, Joy und Strömberg[1]) auf systematische Fehler untersucht worden. Er ergab sich zu 0,001". Ein Vergleich von 194 für Mc Cormick und Mt. Wilson[2]) gemeinsamen Sternen ergibt, daß die spektroskopischen Parallaxen im Durchschnitt kleiner sind, und zwar um nicht mehr als 0,0006". Ich glaube, das genügt zu ihrer Wertung.

Zum Abschluß der Parallaxenfrage noch eine kleine Rechnung: Wir wählen aus den Werten für W UMa die größte Parallaxe, lassen zu ihrer weiteren Vergrößerung den vollen wahrscheinlichen Fehler einer Einzelparallaxe im positiven Sinne eingehen, und sehen, was sich dann für ein Wert Kb ergibt. Wir setzen also $\pi = 0{,}012'' + 0{,}011'' = 0{,}023''$, haben also den Stern „so nahe gerückt, als nur möglich", noch näher, als mit La Rosas zitiertem Werte herauskäme. Ich finde dann

$$Kb = 70{,}7,$$

gegenüber 5 als theoretische Forderung.

Selbst unter der Annahme unwahrscheinlich ungünstiger Beobachtungen beweist schon W UMa allein die Unannehmbarkeit der ballistischen Theorie.

La Rosa bezweifelt aber nicht nur die Zuverlässigkeit der Parallaxenmessungen, sondern hält auch die zweite Grundlage für die Ermittlung von Kb, nämlich die photometrische Bestimmung der Periode der Variablen für unsicher. Er begründet dies damit, daß für S Ant und

[1]) Vgl. Strömberg, Contr. from the Mt. Wilson Obs. Nr. 220. Astrophys. Journ. **55**, 11, 1922.

[2]) Vgl. Mitchell, Pop. Astr. **29**, 23, 1921.

W UMa das Werk von Müller und Hartwig abweichende Periodenwerte von den Daten des Kataloges der Lickstemwarte aufweist. Ein flüchtiger Vergleich der Zahlen in beiden Katalogen läßt auch den Nichtastronomen sofort erkennen, daß der Unterschied nicht durch eine Messungsungenauigkeit bedingt sein kann, sondern bei beiden Sternen prinzipieller Natur ist. In beiden Fällen ist die neue Periode gerade das Doppelte der alten. Beide Systeme haben folgende Eigentümlichkeit: Bei kleiner oder verschwindender Exzentrizität bewegen sich zwei ellipsoidische Körper nahe gleicher Größe und Oberflächenintensität um ihren gemeinsamen Schwerpunkt. Die erste und die zweite Verfinsterung geben gleiche Minima. Nachdem dies festgestellt war, folgte daraus, daß die ursprünglich beobachtete Periode nur die Hälfte des ganzen Umlaufs darstellt und daher doppelt zu nehmen ist. Bezüglich weiterer Einzelheiten verweise ich auf die Arbeiten von Joy und Adams[1]) und Joy[2]). Die zwei Sterne sind gerade das Gegenteil eines Beispiels für die Unsicherheit der Beobachtungen, die Perioden sind hier, wie man aus unserer kleinen Tabelle sehen kann, mit einer außerordentlichen Genauigkeit ermittelt. Ich möchte die beiden Systeme geradezu als Musterbeispiel für die Leistungen der modernen Astronomie bezeichnen, die aus wenigen photometrischen und spektroskopischen Daten das Wesen eines der Beobachtung unzugänglichen Bewegungszustandes bis in alle Einzelheiten zu enthüllen vermag.

Ich glaube mit den vorstehenden Darlegungen eingehend genug gezeigt zu haben, daß es nicht gelingen kann, einer neuen Theorie zu Liebe die Verläßlichkeit astronomischer Messungen, wie Photometrie und Parallaxenbestimmung, zu erschüttern. Da nun einmal so hohe *Kb*-Werte auftreten, bleibt wohl nichts anderes übrig, als auf die Theorie zu verzichten.

Abgesehen davon führt die ballistische Theorie zu einem Axiom, das schon an und für sich dem Astronomen undenkbar ist. Es sei mir gestattet, dieses mit La Rosas[3]) eigenen Worten wiederzugeben: „En effet, ma théorie suppose en premier lieu que toutes les variables doivent être des étoiles doubles (ou plus généralement multiples).“ Ich weiß nicht, ob La Rosa da an die Theorie von Jeans[4]) denkt, wonach Cepheiden und langperiodische Veränderliche, Sterne im Spaltungszustand wären, aber selbst dann könnte die ballistische Theorie den Charakter dieses Lichtwechsels nicht erklären. La Rosa hält aber tatsächlich den

[1]) Contr. from the Mt. Wilson Obs. Nr. 164. Astrophys. Journ. **49**, 189, 1919.
[2]) Pop. Astr. **29**, 629, 1921.
[3]) C. R. **180**, 912, 1925. La Rosa, Relation entre couleur et amplitude des étoiles variables et theorie balistique.
[4]) Monthly Notices **85**, 797, 1925.

Lichtwechsel langperiodischer Variabler als durch den Bewegungsvorgang in einem reellen spektroskopischen Doppelsternsystem hervorgerufen, wie aus der Fußnote zu obigem Zitat deutlich hervorgeht: „Cette hypothèse, dans le cas des variables dont il s'agit ici (Algolveränderliche) est une donnée des observations. Pour les variables à longue période, elle a reçu, tout récemment, une très belle confirmation par la découverte d'un compagnon de Mira Ceti faite à l'Observatoire de Mount Wilson."

Hier ist La Rosa das Opfer eines wesentlichen Mißverständnisses. Der Fall des Mirabegleiters ist anders geartet, wie ich im folgenden noch kurz auseinandersetzen möchte, bezüglich weiterer Einzelheiten verweise ich auf drei Arbeiten von Adams und Joy[1]), Aitken[2]) und Joy[3]). Während des Lichtminimums der Mira fand man im Spektrogramm H-Linien gegeneinander verschoben, aber nicht im Sinne des Dopplereffektes, sondern einer longitudinalen Asymmetrie im Betrage von 0,020 mm in der Längsrichtung nach oben, so daß Joy an Aitken schreibt, die Mira müsse einen Schweif oder Begleiter haben, dessen Linien sich im Spektrogramm mit abbilden. Aitken fand dann wirklich 0,90″ entfernt, im Positionswinkel von 130 Graden einen Stern, der nur $^3/_4$ Größenklassen schwächer war als die Mira im Minimum. Also ein visueller Begleiter, dessen Bewegung zur Erklärung des Lichtwechsels der Mira überhaupt nicht herangezogen werden kann. Daher hat auch die Theorie der Variablen im allgemeinen und die ballistische Theorie im speziellen damit nichts zu tun. Man muß doch bedenken, daß der Lichtwechsel der Mira sich zwischen den beträchtlichen Grenzen 1,7 und $9{,}6^m$ abspielt. Wie schon Aitken hervorhebt, ist die Helligkeit des Begleiters im Maximum überhaupt wirkungslos, und ihr Eingreifen im Minimum hat nur zur Folge, daß die wahre Amplitude der Helligkeitsschwankung der Mira selbst noch um eine halbe Größenklasse größer ist!

Ich bedaure daher, feststellen zu müssen, daß die Entdeckung des Mirabegleiters alles eher, als eine Bestätigung des ballistischen Prinzips ist. Es wäre ja auch unbegreiflich, wie eine Theorie, deren Unmöglichkeit unter anderem durch die Existenz der Lichtschwankungen jener eingangs besprochenen sechs Veränderlichen dargetan wurde, durch irgend eine astronomische Entdeckung bestätigt werden könnte.

Wien, Universitäts-Sternwarte, Januar 1926.

---

[1]) Publ. of the Astr. Soc. of the Pacific **33**, 107, 1921.
[2]) Ebenda **35**, 323, 1923.
[3]) Ebenda **36**, 290 und 296, 1924.

Der Abkühlungseffekt an Oxydkathoden.

Von **W. Schottky** in Rostock.

Notiz zu der Arbeit von G. Michel und H. J. Spanner[1]).

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 10. Februar 1926.)

Es wird in bild- und formelmäßiger Darstellung erörtert, weshalb die Elektronen-Abkühlungswärme eines reinen Stoffes beim Auftragen von Fremdschichten in erster Näherung ebenso variiren muß wie die Elektronen-Austrittsarbeit. An der Anode tritt ein kompensatorischer Wärmeeffekt auf.

Da die Verfasser zur Erklärung der von ihnen gefundenen praktischen Koinzidenz von Abkühlungswärme und (aus Sättigungsströmen berechneter) Austrittsarbeit an oxydbedeckten Platinkathoden meine Theorie des Elektronenaustritts bei starken Feldern heranzuziehen suchen[2]) und auf Schwierigkeiten hinweisen, die diesem Erklärungsversuch begegnen, darf ich vielleicht — wenn es nicht inzwischen von anderer Seite geschehen ist — meine Meinung zu diesem Ergebnis äußern, das ja ein weit zurückreichendes Versuchsprogramm von Herrn Wehnelt und seinen Mitarbeitern in erfreulicher Weise zum Abschluß bringt.

Nach meiner Ansicht hat das Ergebnis mit dem erzwungenen Austritt von Elektronen in der Tat nichts zu tun, sondern steht in voller Übereinstimmung mit dem, was man normalerweise zu erwarten hat. Wenn die Verfasser vermuten, daß sie bei einem oxydbedeckten Pt-Draht als Abkühlungseffekt die gesamte Verdampfungswärme der Elektronen aus dem Pt, also mit und ohne Oxydhaut den gleichen Betrag, messen müßten, so denken sie nicht daran, daß bei dem Abkühlungseffekt außer dem durch innere Ablösungskräfte chemischer Art bedingten Effekt (der von dem Auflegen einer Oberflächenschicht unabhängig ist), auch ein elektrisch bedingter Anteil mitspricht, der bei der Bedeckung des Pt mit Oxyd gerade dieselbe Änderung erfährt, wie die Austrittsarbeit. Man bekommt von diesen Verhältnissen das anschaulichste Bild, wenn man sich, statt des Oxydbelages, einen einfachen für Ladungen durchlässigen unendlich dünnen Kondensator mit einigen Volt Spannungsabfall auf die Pt-Oberfläche aufgeklebt denkt. Dieser Kondensator wird, wenn ich mich des von den Verfassern zu Rate gezogenen Bildes des „Elektronennapfes“ bedienen darf, die Ansatzstelle des Napfrandes gegenüber dem Boden des Napfes um den Niveaubetrag, der dem Potentialgefälle de-

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 395, 1926.
[2]) Ebenda **14**, 63, 1923.

Kondensators entspricht, heraufsetzen oder herabdrücken. In der Figur ist das schematisch[1]) dargestellt; es ist angenommen, daß zwischen dem Innern der beiden Elektrodenmetalle A und B eine gegebene, die Elektronen von A nach B ziehende Potentialdifferenz aufrecht erhalten wird, und es ist der ganze Verlauf des aus Fern- und Nahwirkungen zusammengesetzten Strukturkraft- und elektrostatischen Potentials zwischen den Elektroden durch das Vakuum hindurch aufgezeichnet. Die ausgezogene Kurve stellt den Fall dar, wo eine reine Pt-Oberfläche vorhanden ist, die gestrichelte Kurve den Fall des zusätzlichen Kondensators, welcher die Austrittsarbeit, also den Niveauunterschied zwischen dem „Boden" nud dem „Rand" des Napfes in diesem Falle erniedrigen soll.

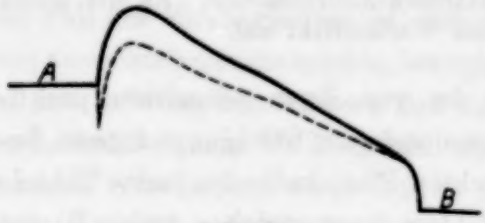


Fig. 1.

Man sieht, daß in beiden Fällen der Niveauunterschied zwischen den Kulminationspunkten der beiden Kurven und der äußeren oder inneren Grenze des Randes von B, und damit die Voltadifferenz zwischen A und B sowohl wie die an B beim Elektronenübergang entwickelte Wärme um den Betrag des zusätzlichen Potentialsprungs an A vermindert ist. (Die Autoren würden diesen Effekt nachprüfen können, wenn sie bei gegebenen angelegten Potentialen den Unterschied der Erwärmung der Anode mit und ohne Oxydbedeckung der Kathode untersuchten.) Für die Abkühlungswärme an A ergibt sich mit derselben Genauigkeit, wie man sie bei diesem Bilde sonst erwarten darf, eine Erniedrigung, die dem verminderten Niveauunterschied zwischen „Napfrand" und „Napfboden" entspricht, und die gleich der Verminderung der Erwärmung an B ist. Man kann sich diesen Einfluß des Zusatzkondensators am besten als (positive oder negative) Abkühlungswärme beim Durchlaufen des zusätzlichen Potentialgefälles vorstellen, ebenso wie die im Schwerefeld steigende oder sinkende Luft eine Erwärmung oder eine Abkühlung erfährt.

Im Falle des Oxydauftrages braucht man sich nur an Stelle des unendlich dünnen Kondensators eine Schicht auf den Pt-Draht aufgetragen zu denken, welche auf irgend eine Weise dieselbe Verminderung des Niveauunterschieds zwischen Napfboden und Napfrand bei A hervorruft wie unser Kondensator. Man hat dann eine Übersicht über alle zu er-

[1]) Tiefes Niveau = positives, hohes = negatives Potential. Elektronenbeschleunigung beim „Fallen".

wartenden Erscheinungen; soweit geprüft, im Einklang mit den Versuchen der Verfasser.

Nun, die hier benutzten Bilder können natürlich nur der gröbsten Veranschaulichung dienen[1]). Der genaue Zusammenhang zwischen Sättigungsstrom (genauer: Dampfkonzentration) und Verdampfungswärme der Elektronen ist aber schon seit längerer Zeit mit Rücksicht auf den Einfluß des elektrischen Potentialgliedes behandelt und mit jeder wünschenswerten Deutlichkeit klargestellt worden[2]). Hiernach setzt sich die beim Austritt von Elektronen aus einem Metall zu leistende Arbeit aus zwei Teilen zusammen: einer inneren Arbeit μ gegen die strukturellen oder chemischen Kräfte (natürliches oder nach Gibbs „intrinsic" thermodynamisches Potential der Elektronen im Metall) und einer zusätzlichen Arbeit $F(\varphi - \Phi)$ gegen die Unterschiede der elektrostatischen Potentialmittelwerte innerhalb (Φ) und außerhalb (φ) des betreffenden Körpers (F elektrochemisches Äquivalent pro Mol). Dazu kommt endlich noch die Arbeit μ_d (inneres thermodynamisches Potential des Dampfes) mit umgekehrtem Vorzeichen, also ist im ganzen die beim Austritt aufzuwendende Arbeit pro Mol Elektronen:

$$K = \mu_d - \mu - F(\varphi - \Phi). \tag{1}$$

(Diese Arbeit ist im Gleichgewicht $= 0$; hieraus werden der Elektronendampfdruck und die Sättigungsströme bestimmt.)

Den molaren Wärmeeffekt L im Gleichgewicht beim Übergang erhält man, indem man bei konstanten Arbeitskoordinaten, also konstanten Teilchenzahlen, unveränderter Ladungsverteilung ($\varphi - \Phi$ konstant) und konstantem Drucke oder Volumen (das macht praktisch keinen Unterschied) den Ausdruck $-T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{K}{T}\right)$ bildet. Also:

$$L = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_d}{T}\right) + T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu + F(\varphi - \Phi)}{T}. \tag{2}$$

---

[1]) Die folgende Betrachtung zeigt, daß diese Kurven, abgesehen von den Randzonen, wo die betreffenden Ausdrücke ihren Sinn verlieren, überall den Ausdruck $-(\mu + F\varphi)$ darstellen, wobei μ, das (innere) thermodynamische Potential der Elektronen, innerhalb A und B konstant ist und an den Grenzen von A und B einen gewissen Sprung erleidet, der gleich der „natürlichen Austrittsarbeit" zu setzen ist. φ ist der Unterschied des mittleren elektrostatischen Potentials an der betreffenden Stelle gegen ein irgendwie gewähltes Nullpotential, F das molare elektrochemische Äquivalent.

[2]) Für die hierher gehörigen Gedankengänge und Literaturangaben kann ich auf eine kürzlich in dieser Zeitschrift erschienene zusammenfassende Darstellung verweisen (W. Schottky, Über das Verdampfen von Elektronen, ZS. f. Phys. **34**, 645—675, 1925).

Von diesen beiden Gliedern reduziert sich das erste, falls die verdampfenden Elektronen, wie bei dergleichen Betrachtungen üblich, als ideales Gas angesehen werden, auf $^3/_2 RT$; das zweite enthält neben dem Arbeitsanteil $\mu + F(\varphi - \Phi)$ des Glühkörpers nur noch ein Glied $T\frac{\partial \mu}{\partial T}$, von dem wir nichts näheres wissen, das aber jedenfalls gegen μ zu vernachlässigen ist. Da für das Glied $^3/_2 RT$ das gleiche gilt, haben wir also:

$$L \sim \mu + F(\varphi - \Phi). \tag{3}$$

Hieraus geht mit voller Deutlichkeit hervor, daß bei Effekten, wo außer dem Elektronenaustritt keine chemischen Umsetzungen in Frage kommen, wo also μ durch Zwischenschaltung anderer Schichten nicht geändert wird, der Wärmeaufwand, um die Elektronen quasireversibel an einen Ort des Außenraums mit dem Potential φ zu bringen, in demselben Grade variiert wie dieses Potential selbst. Wird also auf Pt Oxyd aufgetragen, welches eine derartige Änderung des Potentialunterschieds $\varphi - \Phi$ (ohne Änderung des Platin-μ) zur Folge hat, so muß sich die Abkühlungswärme, in Volt gemessen, um denselben Betrag ändern, um den sich diese Potentialdifferenz und damit die gesamte Austrittsarbeit ändert.

Über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf[1]).

Von **Reinhold Mannkopff** in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1926.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der die Auslöschung der Na-Resonanzfluoreszenz durch fremde Gase nach der Methode der sekundären Resonanz untersucht wurde. Die so erhaltenen Kurven werden diskutiert, und es wird gezeigt, daß sich aus ihnen die Ausbeute an Stößen zweiter Art entnehmen läßt. Zum Schluß werden einige mögliche Fehlerquellen besprochen.

Die Gasfluoreszenz wird nach Versuchen von Wood und Mitarbeitern[2])[3])[4]) durch Zusatz von Fremdgasen ausgelöscht. Diese Erscheinung, die in der klassischen Theorie durch Stoßdämpfung (Lorentz) erklärt wird, ist zuerst von Stern und Volmer[5]) im Sinne der Quantentheorie durch die Annahme gedeutet worden, daß bei den angeregten Atomen oder Molekülen, die vor Ausstrahlung der Anregungsenergie Zusammenstöße erleiden, ein Umsatz der Quantenenergie in die Freiheitsgrade der Wärmebewegung erfolgen kann. Sie haben auch für den Spezialfall der Jodfluoreszenz aus der Auslöschung derselben durch Zusammenstöße eine obere Grenze für die Lebensdauer des betreffenden Anregungszustandes berechnet. Nach einer Theorie von Klein und Rosseland[6]) und den sich daran anschließenden Experimenten [siehe z. B. eine Zusammenstellung von J. Franck[7])] nennt man die Überführung von Quantenenergie in die Energie der thermischen Bewegung der Stoßpartner Stöße zweiter Art, und es hat sich gezeigt, daß dieser Vorgang unter Wahrung der Erhaltungssätze abläuft. Das Verhältnis der auslöschenden Zusammenstöße zu ihrer Gesamtzahl, die Ausbeute an Stößen zweiter Art, läßt sich bei gegebener

---

[1]) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

[2]) Wood, Phys. ZS. **12**, 1204, 1910; **13**, 353, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 72, 1911.

[3]) Franck und Wood, Verh. d. D. Phys. Gesch. **13**, 78, 84, 1911.

[4]) Dunoyer, Journ. de phys. et le Radium (6) **4**, 182 S, 1923, Nr. 2.

[5]) Stern und Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

[6]) Klein und Rosseland, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922.

[7]) J. Franck, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 2. Bd., S. 106. Berlin 1923.

Temperatur gaskinetisch aus der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen und der Lebensdauer des Anregungszustandes bestimmen. Die Ausbeute wird für verschiedene Zusatzgase nicht dieselbe sein, wie das neuerdings quantitativ von Stuart[1]) für die Resonanzfluoreszenz des Quecksilberdampfes gezeigt ist. Zur Messung eignet sich gut die Resonanzfluoreszenz des Natriums, bei dem zwischen Anregungszustand und Grundzustand kein weiterer Quantenzustand existiert, so daß die Quantenenergie entweder ausgestrahlt oder in Wärmeenergie verwandelt werden muß, wenn die Anregungsspannung des Zusatzgases größer ist, als die, die in den angeregten Na-Atomen zur Verfügung steht.

Schon die bisherigen mehr qualitativen Versuche von Franck und Wood[2]), Dunoyer und Wood[3]) und Cario[4]) lassen die unterschiedliche Wirkung verschiedener Gase hervortreten. Für eine genauere Ausbeutebestimmung sind sie weniger geeignet, da störende Effekte nicht ganz ausgeschaltet waren. So erhielten Dunoyer und Wood sogar einen starken Anstieg der Natriumfluoreszenz bei 330 mm Helium-Neon-Zusatz, weil zur Anregung eine breite oder gar selbstumgekehrte Linie verwandt wurde. In diesem Falle kann bei Gaszusatz die Auslöschung durch Stöße dadurch mehr als ausgeglichen werden, daß die druckverbreiterte Absorptionslinie aus der Primärstrahlung viel mehr Energie entnimmt, als die nichtverbreiterte. Man wird daher, wie es auch bei Stuart[5]) bei Untersuchung der Quecksilberfluoreszenz geschehen ist, zur Anregung der Fluoreszenz die Strahlung einer Resonanzlampe verwenden, da sie ohne Selbstumkehr ist und ihre Halbwertsbreite nur durch den Dopplereffekt bestimmt wird. So gelangt man zur Methode der sekundären Fluoreszenz.

Die zur Messung der Auslöschung der *D*-Linien-Resonanz dienende Apparatur mußte erstens die sekundäre Fluoreszenz in hinreichender Stärke liefern, was zu möglichster Annäherung des primären und sekundären Gefäßes zwang, zweitens möglichst jedes Streulicht der anregenden Lichtquelle vermeiden. Nach einer Zahl von Vorversuchen führte folgende Anordnung zum Ziele (Fig. 1). Ein zylindrischer Ofen von 12 cm lichter Weite war durch eine Wand, die in der Mitte ein kreisrundes Loch von 3 cm Durchmesser besaß, in zwei gleich große Kammern geteilt. In dem

[1]) Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.
[2]) Franck und Wood, l. c.
[3]) Dunoyer, l. c.
[4]) Cario, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922.
[5]) Stuart, l. c.

Loche berührten sich die beiden Resonanzgefäße aus 3 cm starkem Glasrohr mit ihren abgeflachten Böden. Auf das primäre Resonanzgefäß R_1 fiel die anregende Strahlung durch das Fenster F und eine Kondensorlinse von 5 cm Brennweite; ihr Lichtkegel durchsetzte das Resonanzgefäß in einem Abstand von nur 5 mm vom Boden des Gefäßes. Bei dieser Anordnung betrug die Helligkeit des zerstreuten Lichtes im sekundären Gefäß weniger als 5 Proz. der ungestörten sekundären Fluoreszenz. Zur Anregung diente nach Versuchen mit anderen Lichtquellen das Licht

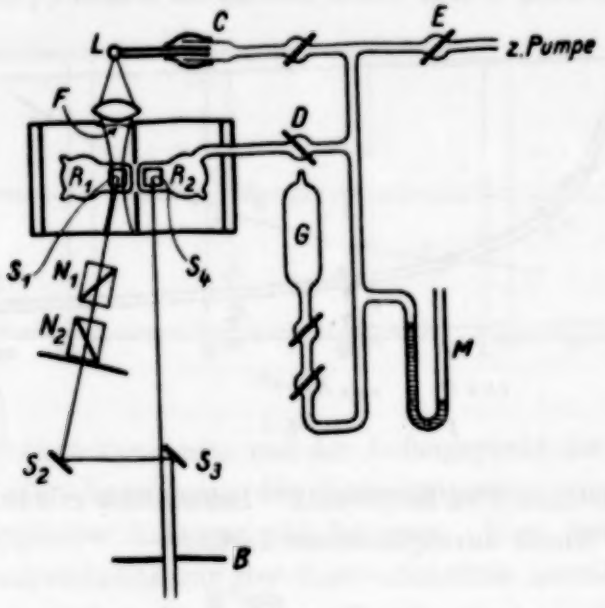


Fig. 1.

eines Entladungsrohres aus Quarz L mit Natrium und Edelgasfüllung, wie es Ladenburg[1]) beschrieben hat. Es war durch eine gekühlte Siegellackkittung C an die Pumpe angeschlossen und konnte aus der Gasflasche G mit frischem Edelgas versehen werden. Das sekundäre Gefäß R_2 stand durch die Hähne D und E mit der Pumpe in Verbindung und wurde aus der Gasflasche G durch eine Schleuse mit dem störenden Gase gefüllt, dessen Druck an dem Vakuumschenkel des offenen Manometers M, wenn nötig mit Lupe, abgelesen wurde. Die Resonanzgefäße selbst wurden in der üblichen Weise [siehe z. B. Dunoyer[2])] mit Chromsäure gereinigt und mit einem elektrischen Ofen 15 Min. bei 400° C ausgeheizt. Sie enthielten eine kleine Menge hineindestillierten Natriums. Als Vergleichshelligkeit zum Photometrieren der sekundären Resonanz wurde die

[1]) Ladenburg, ZS. f. Phys. **28**, 53, 1924.
[2]) Dunoyer, Le Radium **9**, 177, 1912.

primäre Resonanz gewählt, um deren unvermeidliche und beträchtliche Schwankungen auszuschalten. Ihr Licht wurde vermittelst der Spiegel bei S_1, S_2, S_3 durch die Nicols N_1, N_2 und durch die Blende B geworfen, hinter der es neben einem kleinen am Spiegel S_4 reflektierten Ausschnitt des sekundären Fluoreszenzkegels im Gesichtsfeld erschien. Bei der Versuchstemperatur von 200° C erfolgte der Intensitätsabfall innerhalb des sekundären Fluoreszenzkegels so langsam, daß an allen Stellen eines Quadrats von etwa 4 mm Seitenlänge die Flächenhelligkeit annähernd gleich war. Zur Messung wurde durch Drehen des Nicols N_2 gleiche Helligkeit

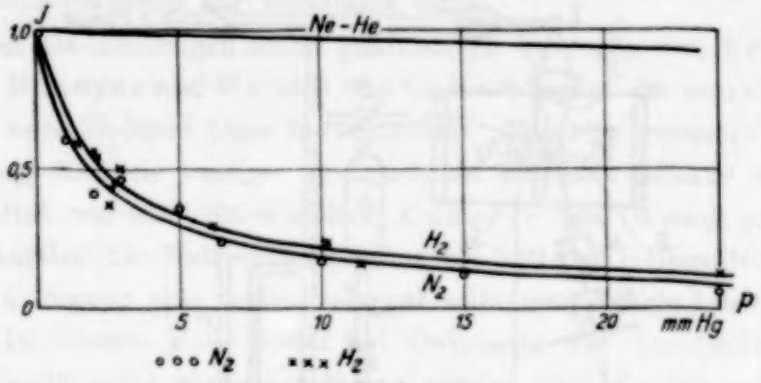


Fig. 2.

beider Gesichtsfeldhälften hergestellt. Bekanntlich gilt für die Intensität J des von zwei Nicols durchgelassenen Lichtes

$$J = \frac{\cos^2 \alpha}{\cos^2 \alpha_0},$$

wenn $\alpha = 0$ für parallele Nicols und die Intensität für $\alpha = \alpha_0$ gleich 1 gesetzt wird. α_0 war der der Fluoreszenz ohne Gaszusatz entsprechende Wert.

Die Anordnung, die zum Photometrieren diente, schloß sich somit im Prinzip an die von Wood für die Photometrierung der Jodfluoreszenz benutzte an.

Mit der beschriebenen Anordnung wurde die Auslöschung der Natriumresonanz durch Zusatz von Ne-He-Gemisch, Wasserstoff und Stickstoff, gemessen. Wasserstoff wurde aus elektrolytisch beladenem Palladium, Stickstoff durch Erhitzen von Natriumacid im Vakuum gewonnen. Neon-Helium wurde spektralrein in Glasflaschen bezogen und ohne weitere Reinigung verwandt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt, wobei die Intensität J als Funktion des Druckes p des Zusatzgases aufgetragen ist.

Da die Einzelmessungen häufig um mehrere Grade voneinander abwichen, wurde für jeden Gasdruck α als Mittelwert von 4 bis 12 Ablesungen bestimmt.

Eine Fehlerquelle war dadurch gegeben, daß die Vergleichshelligkeit nicht ganz frei von zerstreutem Lichte der Ladenburglampe zu halten war. Dieser wesentlich konstante Anteil bedingte, daß bei den übrigens stetig verlaufenden Schwankungen der primären Resonanz Vergleichshelligkeit und sekundäre Resonanz sich nicht mehr proportional änderten. Um diesen Einfluß auszuschalten, wurde stets nach 1 bis 3 Messungen

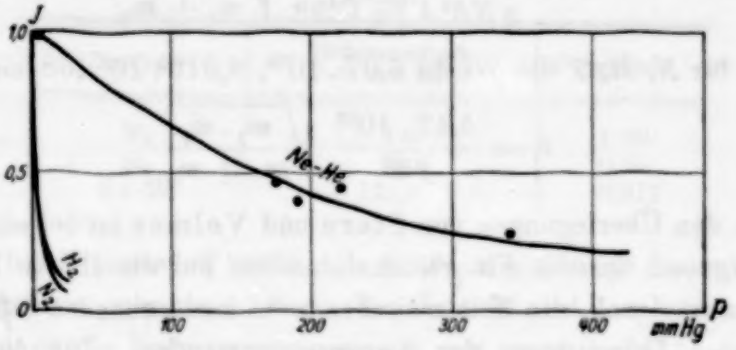


Fig. 3.

auf den Druck 0 zurückgegangen und der Anfangspunkt der Kurve erneut bestimmt. Bei der Berechnung der Intensitätswerte wurde J auf den jeweils nächstliegenden Anfangspunkt bezogen. Eine weitere Störung, die von der Druckverbreiterung der Absorptionslinie herrührt und deren Einfluß durch besondere Versuche ermittelt wurde, soll am Schluß besprochen werden.

Die Kurven lassen die verschiedene Wirkung der Zusatzgase erkennen. Am stärksten löscht Stickstoff aus, es folgen Wasserstoff und in weitem Abstand Neon-Helium. Beim Vergleich mit den Resultaten, die Stuart[1]) bei der Auslöschung der Hg-Resonanz erhalten hat, fällt zunächst auf, daß Stickstoff in seiner Wirkung dort den Edelgasen nahe stand, während er die D-Linien-Resonanz am stärksten auslöscht.

Man kann aus den Kurven berechnen, wie viele von den Zusammenstößen, die ein angeregtes Molekül mit Molekülen des Fremdgases macht, wirklich Stöße zweiter Art sind. Die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen eines Natriumatoms mit einem Gasmolekül ergibt sich als

$$t = \frac{1}{4\sqrt{\pi RT} \cdot n_1 \cdot \delta^2} \sqrt{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}},$$

[1]) Stuart, l. c.

wo n_1 die Zahl der Moleküle im cm³, δ die Summe der Radien, m_1, m_2 die Molekulargewichte des Natriums und des Zusatzgases, T die absolute Temperatur bedeutet. Mißt man den Druck p des Zusatzgases in Millimeter Quecksilbersäule, so gilt für n_1

$$n_1 = \frac{pN}{RT} \cdot 1333,$$

worin N die Loschmidtsche Zahl pro Mol bedeutet. Dann folgt

$$t = \frac{\sqrt{RT}}{pN\delta^2 4\sqrt{\pi}\,1333} \sqrt{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}},$$

setzt man für N, R, T die Werte $6{,}07 \cdot 10^{23}$, $8{,}315 \cdot 10^7$,468 ein, so folgt

$$t = \frac{3{,}47 \cdot 10^{23}}{p\delta^2} \sqrt{\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}}.$$

Nach den Überlegungen von Stern und Volmer ist bei einem Druck des Fremdgases, der die Fluoreszenzintensität auf die Hälfte herabsetzt, dem Halbwertsdruck, die Zeit zwischen zwei auslöschenden Stößen gleich der mittleren Lebensdauer des Anregungszustandes. Die Ausbeute an Stößen zweiter Art beim Halbwertsdruck wird also gleich der Zeit zwischen zwei Stößen überhaupt, geteilt durch die mittlere Lebensdauer. Bilden wir für das am stärksten auslöschende Gas N_2 diesen Quotienten, so erhalten wir $8{,}2 \cdot 10^{-8} : 1{,}15 \cdot 10^{-8} = 7{,}1$, das heißt, die Zahl der auslöschenden Stöße wird 7,1 mal größer als die Zahl der gaskinetischen. Da die mittlere Lebensdauer des $2p$-Zustandes von Na nach Ladenburg und Minkowski[1]) feststeht, muß für die Zeit t zwischen zwei Zusammenstößen ein kleinerer Wert gelten. Wir gewinnen ihn, indem wir in dem Ausdruck für t den Wert der Radiensumme größer wählen. Allerdings reicht der von Thomas[2]) berechnete Bahnradius der $2p_i$-Bahn des Leuchtelektrons, der gleich dem 1,2fachen Radius der Grundbahnfläche oder gleich dem 2,5fachen gaskinetischen ist, bei weitem nicht aus. Man muß vielmehr für den Radius des angeregten Na-Atoms mindestens den 4,3fachen gaskinetischen Wert setzen, um den mittleren Abstand zu erhalten, auf den ein Stickstoffmolekül sich dem angeregten Natriumatom nähern muß, wenn ein strahlungsloser Übergang entstehen soll. Es ist eben dieser Stoßradius nicht aus der Ausdehnung der Bahnfläche zu errechnen, wie auch Stuart[3]) bei Hg festgestellt hat.

---

[1]) Ladenburg und Minkowski, ZS. f. Phys. 6, 153, 1921.
[2]) Thomas, ZS. f. Phys. 24, 169, 1924.
[3]) Stuart, l. c.

Bezeichnet man die Ausbeute an Stößen zweiter Art beim Stickstoff mit 1,00, so ergeben sich für die anderen Gase Ausbeuten, die in der Tabelle zusammengestellt sind. Dabei ist der für die Auslöschung des Stickstoffs sich ergebende Wirkungsquerschnitt zugrunde gelegt.

Wie schon Stuart hervorhob, läßt sich weder bei Hg noch bei Na ein einfacher Zusammenhang zwischen der auslöschenden Wirkung eines Gases und seinen sonstigen Eigenschaften wie Dipolcharakter, Elektronenaffinität nachweisen.

Tabelle.

Zusatzgas	Halbwertsdruck in mm Hg	Ausbeute
N_2	1,6	1,00
H_2	2,0	0,50
Ne-He	135,0	0,017

Daß bei Wasserstoff nicht alle Stöße auslöschen, die zu einer Einwirkung führen, war nach Versuchen von Wood [1]) zu erwarten. Er fand, wenn er die Natriumresonanz mit nur einer der D-Linien anregte, daß bei Zusatz von 0,25 mm Wasserstoff außer der jeweils angeregten Linie auch die andere Dublettkomponente in beträchtlicher Stärke auftrat, so daß ein Teil der Zusammenstöße keine Auslöschung, sondern Übergänge $D_1 \rightarrow D_2$ und $D_2 \rightarrow D_1$ hervorzurufen schien. Aber auch quantitativ findet man gute Übereinstimmung mit unsern Werten, wenn man auf Grund der Woodschen Versuche den Stoßradius für die Übergänge $D_1 \rightarrow D_2$ und $D_2 \rightarrow D_1$ berechnet. Nach Stern und Volmer [2]) lautet die Beziehung zwischen mittlerer Lebensdauer τ und der Zeit zwischen zwei Störungen T

$$T = \tau \frac{J}{J_0 - J},$$

worin J_0 die Intensität der ungestörten, J der durch Gaszusatz gestörten Fluoreszenz bedeutet.

Für einen bestimmten Druck des Gases wird die Stoßzeit umgekehrt proportional dem Quadrat des Stoßradius. Es wird also, wenn t wieder die gaskinetische Stoßzeit, δ den gaskinetischen Radius bedeutet, der gesuchte Stoßradius δ':

$$\delta' = \sqrt{\frac{t(J_0 - J)}{\tau . J}}.$$

[1]) R. W. Wood and F. L. Mohler, Phil. Mag. (6) **37**, 456, 1919.
[2]) Stern und Volmer, l. c.

Setzt man $J_0 = 1{,}0$, so ergeben sich für J die Werte 0,8 bzw. 0,6, da nach Wood bei Anregung mit D_1 bzw. D_2 0,2 der ausstrahlenden Atome den Übergang $2p_1 \rightarrow 2p_2$ oder 0,4 den Übergang $2p_2 \rightarrow 2p_1$ erfahren. Für τ haben wir $1{,}15 \cdot 10^{-8}$ zu setzen. t wird bei dem von Wood angegebenen Druck von 0,25 mm Hg-Säule gleich $33 \cdot 10^{-8}$ sec. Bei Berechnung von T ist zu berücksichtigen, daß, da bei H_2 50 Proz. aller Stöße auslöschen sollen, die Gesamtzahl der Störungen mindestens doppelt so groß, wie die der Übergänge ist, oder daß die Zeit T zwischen zwei Störungen nur den halben Wert aus der Stern-Volmerschen Formel besitzt. So folgen für δ' die Mindestwerte $3{,}8\,\delta$ bzw. $6{,}2\,\delta$ aus den Übergängen $D_1 \rightarrow D_2$ und $D_2 \rightarrow D_1$, was mit dem aus der Auslöschung durch Stickstoff berechneten Stoßradius von $4{,}3\,\delta$ gut übereinstimmt. Dadurch erscheint auch nachträglich die für die Rechnung gemachte Annahme gerechtfertigt, daß bei H_2 der Stoßradius für die Übergänge $D_1 \rightarrow D_2$ und $D_2 \rightarrow D_1$ ungefähr derselbe ist, wie für die auslöschenden Stöße und derselbe wie für N_2.

Die Versuche, für CO_2 die Auslöschung zu messen, mißlangen, da CO_2 selbst, wenn 5 Tage über P_2O_5 getrocknet, mit Na reagierte.

Zum Schlusse müssen noch zwei Effekte besprochen werden, die, wenn sie nicht genügend berücksichtigt werden, prinzipielle Fehler verursachen. Der erste ist die Druckverbreiterung der Absorptionslinie im sekundären Resonanzgefäß. Da die Breite der anregenden Strahlung gegeben ist, bedingt die Druckverbreiterung eine Verlängerung des sekundären Fluoreszenzkegels und damit eine Abnahme der Flächenhelligkeit der Fluoreszenz. Um die Druckverbreiterung wenigstens der Größenordnung nach festzulegen, wurde hinter der Blende B in den Strahlengang des Photometers ein Absorptionsgefäß mit Na-Dampf von etwa 20° geringerer Temperatur eingeschaltet, das die Fluoreszenz zum Teil durchließ. In diesem Falle mußte, falls Druckverbreiterung im sekundären Gefäß vorlag, bei Einschaltung des Absorptionsgefäßes das Intensitätsverhältnis beider Gesichtsfeldhälften sich ändern; an Stelle ursprünglich gleicher Helligkeit mußte die sekundäre Fluoreszenz heller erscheinen, als die primäre Vergleichshelligkeit.

Der Versuch zeigte, daß bei den stark auslöschenden Gasen H_2 und N_2 die Druckverbreiterung beim Halbwertsdruck noch ohne Bedeutung ist. Dagegen spielen bei den Edelgasen Verbreiterungseffekte bei höheren Drucken eine Rolle. Der Halbwertsdruck wird dadurch erniedrigt, die Ausbeute erscheint größer, als sie in der Tat ist. Es ist nicht auszu-

schließen, daß bei Ne-He die beobachtete Auslöschung zum größten Teil auf diesen Effekt zurückzuführen ist.

Endlich ist noch die Frage zu beantworten, ob nicht die Änderung des Polarisationsgrades der sekundären Resonanz bei Gaszusatz die räumliche Intensitätsverteilung genug verschieben konnte, um die gemessene Intensität J zu beeinflussen. Nach den bisherigen experimentellen Erfahrungen ist anzunehmen, daß dieser Einfluß unter der Versuchsfehlergrenze von 5 Proz. lag. Der Polarisationsgrad der Natriumresonanz beträgt nach Gaviola und Pringsheim[1]) ohne Magnetfeld bei 200° C nur 2 Proz. und erreicht — bei linearem Anstieg — erst bei 500 Gauß den Wert 10 Proz. Er war also bei dem im Ofen herrschenden Felde von 14 Gauß zu vernachlässigen, besonders da die Anregung nicht mit nahezu parallelem Lichte erfolgte, sondern aus einem Kegel von erheblicher Öffnung. Nun variiert allerdings der Polarisationsgrad mit der Stelle des Gefäßes, an der beobachtet wird. Jedoch müssen die hierdurch verursachten Abweichungen von den zitierten[1]) Werten in Richtung verminderter Polarisation liegen, da nicht die Helligkeit in der Nähe der Eintrittsstelle der Primärstrahlung, sondern im Innern des Gefäßes photometriert wurde. Der Polarisationsgrad nimmt ja mit wachsender Tiefe stark ab, da die Komponente D_2, auf die die Polarisation allein zurückzuführen ist, doppelt so stark absorbiert wird wie D_1, das Intensitätsverhältnis $D_2 : D_1$ sich also vom Werte 4 : 1 an der Eintrittsstelle mit wachsender Tiefe immer mehr zuungunsten von D_2 ändert. Die Bedingungen für das Auftreten des theoretisch geforderten höheren Polarisationsgrades[2]) sind nach den Versuchen von Gaviola und Pringsheim offenbar erst bei viel geringerer Temperatur gegeben.

Zusammenfassung.

I. Die Auslöschung der Gasfluoreszenz von Na durch Zusatz von Neon-Helium-Gemisch, Wasserstoff und Stickstoff wird nach der Methode der sekundären Resonanz gemessen.

II. Für Ne-He, N_2, H_2 wird die Ausbeute an auslöschenden Stößen berechnet. Der Stoßradius des angeregten Na-Atoms ergibt sich als etwa 1,7 mal so groß, wie der Radius der von Thomas errechneten Bahnfläche des Leuchtelektrons in der $2p_1$- und $2p_2$-Bahn. Auf annähernd denselben Stoßradius führt auch die Anwendung einer Formel von Stern

[1]) Gaviola und Pringsheim, ZS. f. Phys. **25**, 367, 1924.
[2]) Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

und Volmer auf die Intensität der von Wood durch Zusammenstoß mit H_2-Molekülen erzeugten Übergänge $2p_1 \rightarrow 2p_2$ und $2p_2 \rightarrow 2p_1$.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Franck, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, möchte ich herzlich für seine fördernde Teilnahme danken.

Die Arbeit erscheint um ein Jahr verspätet infolge einer Erkrankung des Verfassers. Aus demselben Grunde wurde der auf S. 322 beschriebene Kontrollversuch liebenswürdigerweise von den Herren Datta und Hanle durchgeführt.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Zur experimentellen Prüfung der Entartung einatomiger Gase.

Von **Walther Meissner** in Charlottenburg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. Februar 1926.)

1. Nach den älteren Theorien der zuerst von Nernst vorausgesagten Entartung einatomiger Gase ergaben sich Zustandsgleichungen, die in erster Annäherung die Form hatten

$$pv = RT\left(1 + \frac{a}{Tv^{2/3}}\right), \tag{1}$$

wenn p der Druck, v das spezifische Volumen, T die absolute Temperatur des Gases, R die Gaskonstante und a eine vom Planckschen elementaren Wirkungsquantum h und dem Molekulargewicht des Gases abhängige Konstante ist. Bei der experimentellen Prüfung der Gleichung (1) war zu berücksichtigen, daß auch bei Wasserstoff und Helium, die sich den idealen Gasen am meisten nähern, schon bei kleineren Drucken zufolge der van der Waalsschen Kräfte und des Molekularvolumens eine Abweichung von der Gleichung idealer Gase auftritt, derart, daß ohne Berücksichtigung der Quanteneffekte eine Zustandsgleichung von der Form

$$pv = RT\left(1 + \frac{b_1}{v} + \frac{b_2}{v^2} + \cdots\right) \tag{2}$$

anzusetzen ist, wobei b_1, b_2 usw. noch von T abhängen können. Nach den älteren Theorien der Gasentartung hatte aber a eine solche Größe, daß trotzdem bei kleinen Drucken der Einfluß des Gliedes $a/Tv^{2/3}$ aus der Form der Isothermen für pv in tiefen Temperaturen feststellbar sein müßte.

Die letzten diesbezüglichen Messungen wurden von Palacios Martinez und Kamerlingh Onnes im Jahre 1924 an Wasserstoff und Helium bei etwa 20° abs. angestellt [1]). Sie ergaben keine Andeutung für das Vorhandensein des Gliedes $a/Tv^{2/3}$.

---

[1]) J. Palacios Martinez und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 164, 1924.

Demgegenüber ist hervorzuheben, daß die neuesten Theorien der Entartung idealer einatomiger Gase von Einstein[1]) und Planck[2]) in erster Annäherung zu Gleichungen von der Form

$$pv = RT\left(1 + \frac{b}{v\,T^{3/2}}\right) \tag{3}$$

führten. Diese Gleichungen stehen also nicht in Widerspruch zu den Leidener Messungen. Dies trifft auch für die korrigierte Nernstsche Gleichung entarteter einatomiger Gase[3]) zu, nach welcher der Wert von a so klein wird, daß bei Isothermenbeobachtungen kein Entartungseffekt feststellbar ist.

2. An anderer Stelle[4]) habe ich bereits kurz dargelegt, daß die Ergebnisse der Heliumverflüssigung zu Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände führen, die vielleicht als Quanteneffekte zu deuten sind. Inzwischen habe ich die experimentellen Ergebnisse auch noch mit den neuen Theorien von Einstein und Planck verglichen, wobei ich mich teilweise des Rates von Herrn von Laue erfreute, dem ich auch hier für denselben vielmals danken möchte. Über die gesamten hier vorliegenden Fragen möchte ich im folgenden etwas ausführlicher als am angeführten Orte berichten.

Fig. 1.

Die Verflüssigung des Heliums nach der Lindeschen Methode der Gasverflüssigung erfolgt im Prinzip bekanntlich nach dem Schema von Fig. 1. Das komprimierte Helium tritt bei 1, nachdem es mit flüssigem Wasserstoff auf etwa $T_0 = 15^0$ abs. abgekühlt ist, in einen Gegenströmer ein und wird bei 2 zum Teil verflüssigt. Der nicht verflüssigte entspannte Teil strömt durch den Gegenströmer nach 0 zurück und erwärmt sich dabei, so daß er nahezu die bei 1 herrschende Temperatur annimmt. Sieht man nun den unterhalb 1 gelegenen Teil des Verflüssigers als adiabatisch abgeschlossen an und wendet auf ihn das Energieprinzip an, so kann man den verflüssigten Bruchteil ε des Gases berechnen[5]). Ist p, v und u Druck, spezifisches Volumen und spezifische Energie, r die Verdampfungswärme und $u + pv = i$, so muß sein

$$i_1 - (1 - \varepsilon)\, i_0 = \varepsilon\, i_f = \varepsilon\,(i_{2'} - r_2). \tag{4}$$

[1]) A. Einstein, Berl. Berichte 1924, S. 261; 1925, S. 3 und 18.
[2]) M. Planck, ebenda 1925, S. 49.
[3]) K. Bennewitz, ZS. f. phys. Chem. **110**, 725, 1924; W. Nernst, Neuer Wärmesatz, 2. Aufl., 1924, S. 221.
[4]) W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 689, 1925.
[5]) Derselbe, ZS. f. Phys. **18**, 12, 1923.

Hierbei deuten die Indizes den Zustand an, der an den mit ihnen in Fig. 1 bezeichneten Stellen herrscht. Es bezieht sich Index f auf den flüssigen Zustand, Index $2'$ auf den entspannten Zustand des Heliumdampfes über der Flüssigkeit. Aus (4) folgt

$$\varepsilon = \frac{i_0 - i_1}{r_2 + i_0 - i_{2'}}. \tag{5}$$

Experimentell habe ich für ε bei $T_0 = 15^0$ abs., $T_2 = 4{,}2^0$ abs., $p_1 = 35$ Atm., $p_0 = 1$ Atm. etwa den Wert 0,19 gefunden. Dies ist ein unterer Grenzwert für den nach (5) zu berechnenden Wert von ε, da die Bedingung des adiabatischen Abschlusses des Verflüssigers praktisch nicht voll erfüllt ist. Ferner wird praktisch nicht genau $T_0 = T_1$, wie bei der Berechnung von ε im folgenden vorausgesetzt ist.

Man kann nun den Wert von ε nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände von van der Waals für Helium ermitteln, indem man ε für Luft bei einem der Heliumverflüssigung korrespondierenden Zustand berechnet. Mit Rücksicht auf die in Leiden beobachteten kritischen Konstanten des Heliums $T_k = 5{,}25^0$, $p_k = 2{,}26$ Atm. $1/v_k = 0{,}066$ erhält man für die reduzierten Zustandsgrößen bei der Heliumverflüssigung

$$\mathfrak{t}_0 = \mathfrak{t}_1 = \frac{T_0}{T_k} = 2{,}86, \qquad \mathfrak{p}_1 = \frac{p_1}{p_k} = 15{,}50,$$
$$\mathfrak{p}_0 = \frac{1}{p_k} \overset{\circ}{=} 0{,}443, \qquad \mathfrak{t}_2 = \frac{T_2}{T_k} = 0{,}8. \tag{6}$$

Die kritischen Konstanten von Luft sind etwa $T_{lk} = 132{,}6^0$, $p_{lk} = 37{,}2$ Atm. $1/v_{lk} = 0{,}35$. Also ist der zur Heliumverflüssigung korrespondierende Zustand der Luft gegeben durch

$$T_{l0} = T_{l1} = \mathfrak{t}_0 T_{lk} = 379^0 \text{ abs.}, \quad p_{l1} = \mathfrak{p}_1 p_{lk} = 577 \text{ Atm},$$
$$p_{l0} = \mathfrak{p}_0 p_{lk} = 16{,}5 \text{ Atm.}, \quad T_{l2} = \mathfrak{t}_2 T_{lk} = 106^0. \tag{7}$$

Zur Berechnung von ε unter diesen Bedingungen braucht man die Zustandsgleichung der Luft oder Diagramme für i als Funktion von p und T.

Benutzt man die kürzlich von Seligmann aufgestellte Zustandsgleichung [1])

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a - mT + \frac{n}{T}}{(v + h)^2}, \tag{8}$$

[1]) A. Seligmann, ZS. f. techn. Phys. **6**, 237, 1925.

so erhält man für $i_0 - i_1$ mit Hilfe der thermodynamischen Beziehungen den Wert

$$i_0 - i_1 = \int_0^1 \left\{ RT \frac{v}{v-b} - \frac{v\left(2a - mT + \frac{3n}{T}\right) + h\left(a + \frac{2n}{T}\right)}{(v+h)^2} \right\}. \quad (9)$$

Berücksichtigt man die von Seligmann angegebenen Werte der Konstanten R, a, b, h, m, n und setzt

$$r_{l,\,106^0} = 38\,\text{cal/g},\ i_{l,\,379^0} - i_{l,\,106^0} = 0{,}241\,(379 - 106) = 66\,\text{cal/g}, \quad (10)$$

so findet man nach (5) für ε

$$\varepsilon = \frac{5}{104} = 0{,}05, \quad (11)$$

also nur etwa $^1/_4$ von dem experimentell für Helium von mir bestimmten Wert.

Ein etwas höherer Wert, vielleicht der Wert $\varepsilon = 0{,}06$, ergibt sich aus dem von Pollitzer[1]) aufgestellten i-p-Diagramm für Luft, bei dem besonders auch die Zustandsgleichung von Jakob[2]) verwendet ist.

Jedenfalls versagt hiernach das Gesetz der korrespondierenden Zustände bei der Berechnung des Wertes von ε für Helium völlig.

Es mag erwähnt werden, daß man für die Wasserstoffverflüssigung durch eine analoge Rechnung mit Seligmanns Zustandsgleichung $\varepsilon = 0{,}09$ findet statt des experimentell und aus der direkt für Wasserstoff bestimmten Zustandsgleichung sich ergebenden Wertes $\varepsilon = 0{,}18$. Aus dem Diagramm von Pollitzer folgt wieder ein etwas höherer Wert von ε, vielleicht $\varepsilon = 0{,}11$, so daß bei Wasserstoff die Abweichung vom Gesetz der korrespondierenden Zustände erheblich kleiner ist als bei Helium.

Es fragt sich nun, ob die Abweichung beim Helium durch Gasentartung erklärt werden kann. Hierbei sind zu unterscheiden die Quanteneffekte für ein ideales Gas und diejenigen für ein reales Gas.

Die ersteren lassen sich aus den für einatomige entartete ideale Gase von verschiedenen Seiten aufgestellten Zustandsgleichungen nach (5) berechnen. Hierbei kann man für die nicht direkt beobachtete Verdampfungswärme des Heliums am normalen Siedepunkt mit genügender Genauigkeit den von Verschaffelt[3]) aus der Dampfdruckkurve berechneten Wert

---

[1]) F. Pollitzer, ZS. f. d. ges. Kälteindustrie **28**, 125, 1921.

[2]) M. Jakob, Forschungsarb. d. Ver. d. Ing. Heft 202, 1917.

[3]) J. E. Verschaffelt, 4. Intern. Kältekongreß in London. Reports and Communic. by H. Kamerlingh Onnes, Leiden 1924, Nr. 2, S. 24. Auch in Arch. Néerlandaises des Sc. exactes et nat. 1924.

$r_2 = 35$ cal/Mol $= 8{,}75$ cal/g benutzen. Ferner kann man setzen $i_0 - i_2' = c_{p0}(15^0 - 4{,}2^0) = 1{,}24 \cdot 10{,}8 = 13{,}4$ cal/g, da bis herunter zu $4{,}2^0$ abs. c_v und daher auch c_p bei 1 Atm. Druck nach allen in Betracht kommenden Gleichungen noch genügend genau den klassischen Wert hat, wie in Abschnitt 3 noch näher gezeigt ist. Insgesamt erhält man also für den Nenner von (5) für die Heliumverflüssigung

$$r_2 + i_0 - i_2' = 22{,}2 \text{ cal g}^{-1}. \tag{12}$$

Die Berechnung des Zählers von (5) nach den neueren Gasentartungsgleichungen gestaltet sich insofern einfach, als nach allen die Beziehung

$$i = u + pv = \frac{5}{2} pv \tag{13}$$

besteht.

Legt man die ältere, allerdings nur für kleinere Drucke aufgestellte Nernstsche Gleichung

$$pV = R\gamma V^{-2/3}\left(1 - e^{-\gamma V^{-2/3} T^{-1}}\right)^{-1}, \quad \gamma = \frac{h^2 N^{2/3}}{4\pi m k} = 27{,}0 \text{ für He} \tag{14}$$

(N = Zahl der Molekel im Molvolumen V, m = Molekülmasse, k = Boltzmann-Plancksche, h = Plancksche Konstante) zugrunde, so erhält man nach (5) den negativen Wert $\varepsilon = -0{,}07$, der also den guten Verflüssigungseffekt nicht zu erklären vermag. Die korrigierte Nernstsche Gleichung[1]), die aber auch nur für kleine Drucke gedacht ist,

$$pV = \frac{1}{2} R\gamma V^{-2/3}\left(e^{\gamma V^{-2/3} T^{-1}} + 1\right)\left(e^{\gamma V^{-2/3} T^{-1}} - 1\right)^{-1} \tag{15}$$

ergibt einen verschwindend kleinen Wert von ε, wie überhaupt nach ihr die Gasentartungseffekte der Messung kaum zugänglich sind.

Einstein hat aus seiner Gasentartungstheorie in seiner zweiten Abhandlung eine Näherungsgleichung abgeleitet[2]), die für den vorliegenden Zweck ausreichend ist. Dieselbe lautet in der hier benutzten Bezeichnungsweise

$$\left.\begin{aligned} pV &= RT(1 - 0{,}186\,\delta V^{-1} T^{-3/2}), \\ \delta &= \frac{h^3 N}{(2\pi m k)^{3/2}} = 2^{3/2}\gamma^{3/2} = 398 \text{ für He.} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Mit

$$R = 1{,}986 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ Mol}^{-15} = 82{,}04 \text{ cm}^3 \text{ Atm. Grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1},$$
$$p_1 = 35 \text{ Atm.}, \quad p_0 = 1 \text{ Atm.}, \quad T_1 = T_0 = 15^0$$

---

[1]) W. Nernst, Neuer Wärmesatz, 2. Aufl., 1924, S. 221.
[2]) A. Einstein, Berl. Ber. 1925, S. 14, Gleichung (22d).

findet man aus (16)

$$V_1 = 33{,}9\ \text{cm}^3\,\text{Mol}^{-1}, \quad V_0 = 1229\ \text{cm}^3\,\text{Mol}^{-1},$$

$$p_1 V_1 = 29{,}8\,(1 - 0{,}0376)\ \text{cal Mol}^{-1}, \quad p_0 V_0 = 29{,}8\,(1 - 0{,}0010)\ \text{cal Mol}^{-1}$$

und daher

$$i_0 - i_1 = \frac{5}{2}\,\frac{29{,}8\,.\,0{,}0366}{4}\ \text{cal g}^{-1} = 0{,}684\ \text{cal g}^{-1}. \qquad (17)$$

Wegen (12) ergibt sich also nach (16) für ε der Wert

$$\varepsilon = \frac{0{,}684}{22{,}2} = 0{,}031. \qquad (18)$$

Nach der Einsteinschen Theorie ergibt sich also für ε ein positiver, zur Verflüssigung beitragender Wert, dessen Größe aber nicht ausreicht, um den Unterschied zwischen dem beobachteten Werte von ε und dem nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände berechneten zu erklären.

Die Plancksche Theorie der Gasentartung enthält einen Parameter α, dessen Wert zwischen den Grenzen 0 und 1 liegen kann und durch den die Größe der Nullpunktsenergie bestimmt wird. Für $\alpha = 0$ ist sie am größten, für $\alpha = 1$ wird sie Null.

Wendet man die Plancksche Theorie auf den hier vorliegenden Fall an, so zeigt sich, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, daß ε den größtmöglichen positiven Wert annimmt, wenn man $\alpha = 1$ setzt, d. h. wenn die Nullpunktsenergie Null ist. Dies ist in Übereinstimmung mit dem positiven Werte von ε nach der Einsteinschen Theorie. Denn in dieser hat eine Nullpunktsenergie keinen Raum, da nach ihr schon vor Erreichung des absoluten Nullpunktes alle Moleküle in den ersten Quantenzustand (Zustand ohne kinetische Energie) übergehen. Schiebt man den beobachteten günstigen Verflüssigungseffekt zum Teil einem Quanteneffekt hinsichtlich der Translationsenergie zu, so spricht also das Experiment dafür, daß die Nullpunktsenergie des Gases klein ist.

Bei den im folgenden in Betracht gezogenen Gasdichten erhält man solche Werte für das Plancksche σ, daß die Anwendung der Eulerschen Summenformel noch unbedenklich ist, d. h. daß die Unsicherheit des Korrektionsgliedes noch nicht wesentlich wird. Für $\alpha = 1$ läßt sich das in Plancks Gleichung (16) vorkommende Integral leicht ohne Vernachlässigung auswerten. Man erhält so für die freie Energie F

$$F = -kTN \ln \frac{1}{2}\left(\frac{3}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma^3}} + 1\right), \quad \sigma = \frac{h^2}{2mkT}\left(\frac{3N}{4\pi eV}\right)^{2/3}. \qquad (19)$$

Aus (19) folgt mit $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$ ohne Vernachlässigung die auch für größere Gasdichten geltende Zustandsgleichung

$$pV = RT\left(1 + \frac{\sigma^{3/2}}{\frac{3}{2}\sqrt{\pi}}\right)^{-1}, \quad \sigma^{3/2} = \frac{h^3}{(2mhT)^{3/2}}\,\frac{3N}{4\pi eV}$$

oder

$$pV = RT\left(1 + \frac{\delta}{2e}V^{-1}T^{-3/2}\right)^{-1}, \quad \delta = \frac{h^3N}{(2\pi mk)^{3/2}} = 398 \text{ für He.} \quad (20)$$

Hierbei ist $e = 2{,}718$ die Basis der natürlichen Logarithmen, also $\frac{1}{2e} = 0{,}184$. Da für den hier vorliegenden Anwendungsfall pV sich nach (20) um noch nicht 4 Proz. von RT unterscheidet, kann man in erster Näherung statt (20) schreiben

$$pV = RT\left(1 - \frac{\delta}{2e}V^{-1}T^{-3/2}\right) = RT\,(1 - 0{,}184\,\delta V^{-1}T^{-3/2}). \quad (20\,a)$$

Die Vergleichung von (20a) mit der Einsteinschen Gleichung (16) zeigt, daß die Plancksche Theorie für $\alpha = 1$ nahezu zu derselben Zustandsgleichung wie die Einsteinsche Theorie führt [1]). Dementsprechend ergibt sich im vorliegenden Falle für ε nach (20) derselbe Wert wie nach (16), nämlich der Wert $\varepsilon = 0{,}03$. Für die Plancksche Theorie gilt also dasselbe wie für die Einsteinsche Theorie: Der nach ihr berechnete Wert von ε reicht nicht aus, um den Unterschied zwischen dem beobachteten und dem nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände ermittelten zu erklären. Allerdings ist zu beachten, daß Planck selbst (S. 56) darauf hinweist, daß durch eine etwas andere Ausgestaltung seiner Theorie sich nach ihr erheblich größere Quanteneffekte ergeben würden.

Es fragt sich nun weiter, ob die Abweichungen zwischen dem beobachteten und dem nach dem Gesetz der korrespondierenden Zustände berechneten Wert von ε, soweit sie nicht durch Quantelung der Translationsenergie sich erklären lassen, auf Quanteneffekte zurückzuführen sind, die

---

[1]) Planck selbst folgert S. 57, daß seine Theorie bei kleinen Gasdichten für $\alpha = 0{,}586$ zur selben Zustandsgleichung wie die Einsteinsche Theorie führe. Dies beruht aber auf einem Druckfehler in der von Planck herangezogenen Näherungsgleichung (22a) der ersten Einsteinschen Abhandlung. In dieser Gleichung muß es heißen $2mkT$ statt $2\pi mkT$; sie ist dann in erster Näherung mit (22d) der zweiten Abhandlung identisch.

durch Quantelung der durch die van der Waalsschen Kräfte bedingten Energien entstehen. Eine Gastheorie, welche diese Quanteneffekte berücksichtigt, existiert jedoch noch nicht. Byk[1]) hat versucht, die gesamten Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände, also die Summe der schon beim idealen Gase vorhandenen und der durch die Quantelung der van der Waalsschen Kräfte bedingten, quantentheoretisch zu erklären. Seine Betrachtungen gestatten aber, soviel ich sehe, nicht, die hier in Frage kommenden Abweichungen vom Gesetz der korrespondierenden Zustände vorauszuberechnen, sondern nur sie funktional darzustellen.

Man muß also wohl sagen, daß es vorläufig noch unentschieden ist, ob die bei Heliumverflüssigung zutage tretende Abweichung vom Gesetz der korrespondierenden Zustände durch Entartung des Heliumgases zu erklären ist oder ob noch andere Ursachen mitsprechen.

3. Als Kriterium der Entartungserscheinungen an Gasen ist von jeher auch das Verhalten der spezifischen Wärme herangezogen worden. Auch Nernst hat kürzlich wieder die Wichtigkeit der Messung der spezifischen Wärme des Heliums in tiefen Temperaturen betont[2]). Es fragt sich, unter welchen Bedingungen und in welchem Sinne nach den vorhandenen Theorien Abweichungen vom klassischen Werte der spezifischen Wärme zu erwarten sind.

Der Wert der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen c_V läßt sich nach den verschiedenen Gasentartungsgleichungen leicht berechnen, da bei den herangezogenen Theorien pro Mol $U = \frac{3}{2} p V$, also

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}\left(\frac{\partial (pV)}{\partial T}\right)_V \tag{21}$$

ist. Nach den Nernstschen Gleichungen (15) und (16) folgt übereinstimmend

$$\left.\begin{aligned} c_V &= \frac{3}{2} R (\gamma V^{-2/3} T^{-1})^2 e^{\gamma V^{-2/3} T^{-1}} \left(e^{\gamma V^{-2/3} T^{-1}} - 1\right)^{-2}, \\ \gamma &= \frac{h^2 N^{2/3}}{4 \pi m k} = 27{,}0 \text{ für He} \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

---

[1]) A. Byk, Ann. d. Phys. **66**, 157, 1921.

[2]) W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 689, 1925. Diskussionsbemerkungen.

oder, wenn man in Reihen entwickelt, mit $\gamma V^{-2/3} T^{-1} = x$:

$$c_V = \frac{3}{2} R \frac{1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \cdots}{\left(1 + \frac{x}{2!} + \frac{x^2}{3!} + \cdots\right)^2}$$

$$= \frac{3}{2} R \frac{1 + x + \frac{1}{2} x^2 + \frac{1}{6} x^3 + \cdots}{1 + x + \frac{7}{12} x^2 + \frac{1}{4} x^3 + \cdots}. \qquad (22\,a)$$

Aus der Einsteinschen Theorie folgt mit einer etwas größeren Annäherung als man durch Differentiation von (16) erhält

$$\left.\begin{aligned} c_V &= \frac{3}{2} R (1 + 0{,}0884\, y + 0{,}0068\, y^2 + 0{,}0017\, y^3 + \cdots), \\ y &= \delta \,.\, V^{-1} T^{-3/2}, \quad \delta = \frac{h^3 N}{(2 \pi m k)^{3/2}} = 398 \text{ für He.} \end{aligned}\right\} \qquad (23)$$

Der Klammerausdruck ist in Einsteins Arbeit graphisch dargestellt.

Plancks Theorie ergibt für $\alpha = 1$ nach (20)

$$c_V = \frac{3}{2} R \frac{1 + 2{,}5 \frac{\delta}{2e} V^{-1} T^{-3/2}}{\left(1 + \frac{\delta}{2e} V^{-1} T^{-3/2}\right)^2}, \quad \delta = \frac{h^3 N}{(2 \pi m k)^{3/2}} = 398 \text{ für He.} \qquad (24)$$

Der Vergleich der Gleichungen (22 a), (23) und (24) lehrt zunächst qualitativ folgendes:

Nach Nernsts Gleichung wird für alle Werte von V und T

$$c_V < \frac{3}{2} R.$$

Nach Einsteins Theorie ist für alle Werte von V und T, soweit sie nach dieser Theorie überhaupt möglich sind,

$$c_V > \frac{3}{2} R.$$

Nach Plancks Theorie ist, falls $\alpha = 1$ gesetzt wird, bei der (24) zugrunde liegenden Annäherung

$$c_V > \frac{3}{2} R, \quad \text{falls} \quad \frac{\delta}{e} V^{-1} T^{-3/2} < 1,$$

$$c_V < \frac{3}{2} R, \quad \text{falls} \quad \frac{\delta}{e} V^{-1} T^{-3/2} > 1.$$

Unterhalb des kritischen Punktes kann die Gasdichte nicht größer gemacht werden, als der Dampfdichte bei der betreffenden Temperatur entspricht. Für den normalen Siedepunkt $T = 4{,}2^0$ und etwa $p = 0{,}8$ Atm. wird, wenn man zur Berechnung von V in erster Annäherung die ideale Gasgleichung benutzt, $V = 4{,}2 \cdot 82{,}04/0{,}8 = 431$ cm³/Mol, $x = \gamma V^{-2/3} T^{-1} = 0{,}113$, $y = \delta V^{-1} T^{-3/2} = 0{,}107$.

Mit diesen Werten erhält man aus (22a)

$$c_V = \frac{3}{2} R (1 - 0{,}0009),$$

aus (23)

$$c_V = \frac{3}{2} R (1 + 0{,}0096),$$

aus (24)

$$c_V = \frac{3}{2} R (1 + 0{,}0091).$$

Nun haben die Messungen von Scheel und Heuse[1]) schon bei 90° abs. zu einem Werte von c_V geführt, der bei 1 Atm. Druck etwa 1 Proz. unter dem Werte von $^3/_2 R$ liegt. Gerade mit Rücksicht auf die vorstehenden Ergebnisse der neueren Theorien wird es also interessant sein, ob der Abfall von c_V sich durch Messungen bei der Temperatur des flüssigen Heliums bestätigt. Die Plancksche Theorie könnte mit einem solchen Abfall von c_V wenigstens qualitativ in Übereinstimmung gebracht werden durch Wahl eines anderen Wertes von α, etwa von $\alpha = 0$, wodurch allerdings der Beitrag der Gasentartung zum Verflüssigungseffekt nach Abschnitt 2 negativ werden würde.

Ähnlich liegen die Verhältnisse betreffs c_V oberhalb des kritischen Punktes bei höheren Drucken:

Bei $T = 10^0$ und etwa $p = 100$ Atm. wird z. B. $V = 8{,}204$ cm³/Mol, $x = 0{,}665$, $y = 1{,}532$, und daher nach (22)

$$c_V = \frac{3}{2} R (1 - 0{,}03),$$

nach (23) oder aus der Kurve der Einsteinschen Arbeit

$$c_V = \frac{3}{2} R (1 + 0{,}157),$$

aus (24)

$$c_V = \frac{3}{2} R (1 + 0{,}039).$$

---

[1]) K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 492, 1913.

Nach (24) wird c_v bei $T = 10^0$ und etwa 177 Atm. wieder $= \frac{3}{2} R$, und sinkt bei noch höheren Drucken unter $\frac{3}{2} R$.

Die von Eucken[1]) bei $T = 18^0$ und etwa $p = 50$ Atm. gefundenen Werte von c_v liegen etwa 1 Proz. unter dem Werte $\frac{3}{2} R$.

Doch ist bei hohen Drucken ein Vergleich mit den für ideale Gase aufgestellten Entartungstheorien noch mißlicher als bei kleinen Drucken, da man auch hier wie bei den Resultaten von Abschnitt 2 keinen Anhalt für die Quanteneffekte hinsichtlich der von van der Waalsschen Kräften herrührenden Energie hat.

4. Auf die indirekte Art der Prüfung der Gasentartungstheorien durch Messung der Viskosität, wie sie bereits auf Veranlassung von Nernst durch P. Günther[2]) erfolgte, soll hier nicht eingegangen werden. Einstein hat in seiner Arbeit diese Prüfung mit Rücksicht auf die nach seiner Theorie sich ergebenden Schwankungseigenschaften des idealen Gases in erneute Erwägung gezogen.

---

[1]) A. Eucken, Berl. Ber. 1914, S. 682.
[2]) P. Günther, ebenda 1920, S. 720.

Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik.

Von **W. Pauli jr.** in Hamburg.

(Eingegangen am 17. Januar 1926.)

Es wird gezeigt, daß sich die Balmerterme eines Atoms mit einem einzigen Elektron aus der neuen Quantenmechanik richtig ergeben und daß die in der bisherigen Theorie aus den Zusatzverboten von singulären Bewegungen entstehenden Schwierigkeiten, die insbesondere im Falle der gekreuzten Felder zutage treten, in der neuen Theorie verschwinden. Auch die Beeinflussung des Wasserstoffspektrums durch äußere elektrische und magnetische Kraftfelder wird vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik aus diskutiert. Die Berücksichtigung der Relativitätskorrektionen sowie die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten (Intensitäten) bleibt jedoch zunächst noch außer Betracht.

§ 1. Die Grundlagen der neuen Quantenmechanik. Kürzlich ist von Heisenberg[1]) eine Formulierung der Prinzipien der Quantentheorie gegeben worden, die gegenüber der bisherigen Theorie der mehrfach periodischen Systeme einen großen Fortschritt darstellt. Gemäß dieser Heisenbergschen Fassung der Quantentheorie wird auf eine mechanisch-kinematische Veranschaulichung der Bewegung der Elektronen in den stationären Zuständen des Atoms gänzlich verzichtet, und es werden außer den zeitlichen Mittelwerten der klassisch-kinematischen Größen nur harmonische Partialschwingungen eingeführt, die jedem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen zugeordnet werden und in unmittelbarem Zusammenhang mit den spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten des Systems stehen. Ist

$$x_m^n = a_m^n e^{2\pi i\left(\nu_m^n t + \delta_m^n\right)}$$

die den Übergang von einem Zustand n nach einem anderen Zustand m charakterisierende Partialschwingung der kartesischen Koordinate x eines bestimmten Elektrons im Atom, so liefert diese den Beitrag

$$\frac{1}{h\nu_m^n}\,\frac{2}{3}\,\frac{e^2}{c^3}\left(2\pi\nu_m^n\right)^4 \left|x_m^n\right|^2 \cdot 2$$

zum Werte des Koeffizienten der spontanen Emissionswahrscheinlichkeit A_m^n des zugehörigen Überganges. Während in der früheren Theorie diese Beziehung gemäß dem Korrespondenzprinzip nur als im Grenzfall großer Quantenzahlen asymptotisch gültig anzusehen war, ist sie nunmehr als

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925.

die stets gültige Definition der Amplituden x^n_m aufzufassen, und es sind allgemeiner die den einzelnen Übergangsprozessen zugeordneten Partialschwingungen durch Intensität und Polarisation der emittierten Strahlung physikalisch definiert. Diese Partialschwingungen können jedoch nicht mehr zu bestimmten „Bahnen" der Elektronen des Atoms zusammengefaßt werden, da sie Übergangsprozessen, nicht aber stationären Zuständen zugeordnet werden.

Die Heisenbergsche Fassung der Quantentheorie wurde sodann von Born und Jordan[1]), Dirac[2]), sowie von Born, Jordan und Heisenberg[3]) weiter ausgebaut und in ein konsequentes mathematisches System gebracht, bei der alle früher der klassischen Mechanik entnommenen Beziehungen durch analog gebildete quantentheoretische Beziehungen zwischen den zu den Koordinaten der einzelnen Atomteilchen gehörigen zeitlichen Mittelwerten x^n_n und Partialschwingungen x^n_m ersetzt werden. Um diese Beziehungen zu formulieren, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, jeder klassisch kinematischen Größe x eine Matrix zuzuordnen; in deren Diagonalgliedern stehen die zeitlichen Mittelwerte x^n_n, die zu den einzelnen stationären Zuständen gehören, an den Plätzen (n, m) [n-te Zeile, m-te Kolonne] und (m, n) [m-te Zeile, n-te Kolonne] stehen konjugiert komplexe Schwingungen

$$x^n_m = a^n_m\, e^{2\pi i\left(\nu^n_m t + \delta^n_m\right)} \quad \text{und} \quad x^m_n = a^m_n\, e^{2\pi i\left(\nu^m_n t + \delta^m_n\right)}, \tag{1}$$

worin $a^n_m = a^m_n$ positiv reell und

$$\nu^m_n = -\nu^n_m, \quad \delta^m_n = -\delta^n_m. \tag{2}$$

Die harmonische Schwingung x^m_n gehört zum Übergang von m nach n, die harmonische Schwingung x^m_n zum umgekehrten Übergang von n nach m, so daß der eine dieser Übergänge ein Emissions-, der andere ein Absorptionsübergang ist.

Der zeitlichen Ableitung $\dot{x}$ wird die Matrix zugeordnet, deren einzelne Elemente durch Differentiation nach der Zeit aus den entsprechenden Elementen der Matrix x gebildet werden, also

$$\dot{x}^n_m = 2\pi i\, \nu^n_m\, x^n_m, \tag{3}$$

insbesondere ist $\dot{x}^n_n = 0$, die Diagonalglieder von $\dot{x}$ verschwinden. Wegen $\nu^m_n = -\nu^n_m$ gilt auch hier, daß $\dot{x}^n_m$ und $\dot{x}^m_n$ konjugiert komplex sind (Hermitescher Charakter der Matrizen). Der Energie E ist eine Diagonal-

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925.
[2]) Proc. Roy. Soc. **109**, 642, 1925.
[3]) ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926. Im folgenden zitiert als „Quantenmechanik II".

matrix zuzuordnen, das heißt eine solche, deren Nichtdiagonalglieder verschwinden. Es stellt $E_n = E_n^n$ den Energiewert in dem mit dem Index n bezeichneten Quantenzustand dar, und man hat zufolge der Frequenzbedingung

$$h\nu_m^n = E_n^n - E_m^m, \tag{I}$$

was mit der obigen Vorschrift $\nu_m^m = -\nu_m^n$, $\nu_n^n = 0$ im Einklang ist.

Das Wesentliche ist nun der von Heisenberg hervorgehobene Umstand, daß der Multiplikation zweier Matrizen $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{y}$ mit Rücksicht auf die Frequenzbedingung eine sinngemäße Bedeutung zukommt. Das Produkt $\mathfrak{x}\mathfrak{y}$ der beiden Matrizen x und y ist definiert durch

$$(x\,y)_m^n = \sum_l x_l^n y_m^l. \tag{4}$$

Da nun aus (I) die Kombinationsbeziehung

$$\nu_l^n + \nu_m^l = \nu_m^n \tag{5}$$

hervorgeht, stellt $(x\,y)_m^n$ in der Tat wieder eine harmonische Schwingung der Frequenz ν_m^n dar, wenn x_l^n und y_m^l harmonische Schwingungen mit den Frequenzen ν_l^m und ν_m^l sind. Es muß dann auch für die Phasen δ_m^n eine Kombinationsrelation

$$\delta_l^n + \delta_m^l = \delta_m^n \tag{6}$$

angenommen werden.

Für die Multiplikation zweier Matrizen gelten alle gewöhnlichen Rechenregeln mit Ausnahme des kommutativen Gesetzes; es ist $\mathfrak{x}\mathfrak{y}$ von $\mathfrak{y}\mathfrak{x}$ im allgemeinen verschieden. So kann z. B. die Differenz $\mathfrak{E}\mathfrak{x} - \mathfrak{x}\mathfrak{E}$, in der $\mathfrak{E}$ die Diagonalmatrix der Energie bedeutet und die Produkte gemäß der allgemeinen Vorschrift (4) auszuführen sind, gemäß (3) und der Frequenzbedingung (I) in einfache Verbindung mit der Matrix $\dot{\mathfrak{x}}$ der zeitlichen Ableitung von $\mathfrak{x}$ gebracht werden:

$$\mathfrak{E}\mathfrak{x} - \mathfrak{x}\mathfrak{E} = \frac{h}{2\pi i}\dot{\mathfrak{x}}, \tag{7}$$

welche Relation für jede Matrix $\mathfrak{x}$ gültig ist.

Die zur Berechnung der Matrizen $\mathfrak{x}$ bei einem bestimmten mechanischen System erforderlichen Relationen, die physikalischen Grundgesetze der neuen Quantenmechanik, haben nun Born und Jordan auf folgende Form gebracht, die wir gleich für Systeme mit beliebig vielen Freiheitsgeraden anschreiben. Es seien mit $\mathfrak{q}_\varrho$ und $\mathfrak{p}_\varrho$ ($\varrho = 1 \cdots f$) die kartesischen Koordinaten der Atomteilchen und die zugehörigen Impulse

($p_x = m\dot{x}$) bezeichnet. Dann gelten außer der Frequenzbedingung (I) die „Quantenbedingungen"

$$\left.\begin{aligned} p_\varrho p_\sigma - p_\sigma p_\varrho = 0, \quad q_\varrho q_\sigma - q_\sigma q_\varrho = 0, \\ p_\varrho q_\sigma - q_\sigma p_\varrho = \begin{cases} 0 \text{ für } \varrho \neq \sigma, \\ \dfrac{h}{2\pi i} \cdot \mathbf{1} \text{ für } \varrho = \sigma. \end{cases} \end{aligned}\right\} \quad \text{(II)}$$

Hierin bedeutet $\mathbf{1}$ die „Einheitsmatrix" (deren Nichtdiagonalglieder verschwinden und deren Diagonalglieder gleich 1 sind). Wie Kramers[1]) gezeigt hat, können diese Relationen auf Grund der quantentheoretischen Dispersionsformeln von Ladenburg, Kramers und Kramers und Heisenberg durch die Forderung interpretiert werden, daß sich die einzelnen Atomteilchen gegenüber kurzperiodischen äußeren Kräften wie freie Teilchen verhalten. Endlich gilt als letztes Quantengesetz der Energiesatz

$$H(p, q) = E \text{ (Diagonalmatrix)}. \quad \text{(III)}$$

Die Matrixfunktion $H(p, q)$ charakterisiert ein bestimmtes mechanisches System, und die nächstliegende Annahme ist die, daß sie bei Verwendung von kartesischen Koordinaten mit der klassischen Funktion formal zusammenfällt. Wir können uns mit dem Fall begnügen, daß sie entsprechend der kinetischen und der potentiellen Energie aus zwei Teilen besteht, von denen der eine nur von den p, der andere nur von den q abhängt. Zunächst sind gemäß der Multiplikationsvorschrift (4) nur solche Matrixfunktionen definiert, die als Potenzreihen der p und q (mit positiven und negativen Potenzen) geschrieben werden können. Für diesen Fall haben Born, Jordan und Heisenberg gezeigt, daß die Grundgesetze (I), (II) und (III) solche Matrixrelationen zur Folge haben, die den Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik vollkommen analog sind und bei sinngemäßer Definition der auf der rechten Seite auftretenden partiellen Differentialquotienten geschrieben werden können:

$$\dot{q}_\varrho = \frac{\partial H(p, q)}{\partial p_\varrho}, \quad \dot{p}_\varrho = -\frac{\partial H(p, q)}{\partial q_\varrho}, \quad (8)$$

Es sei noch hervorgehoben, daß die Reihenfolge, in welcher in den Matrizen die stationären Zustände des betrachteten Systems angeordnet werden, gleichgültig ist und der Begriff „Quantenzahl" in der neuen Theorie in die Grundgesetze nicht eingeht. Im Gegensatz zu der bisherigen Theorie sind ferner in der neuen Theorie die Werte der Über-

[1]) H. A. Kramers, Physica **5**, 369, 1925.

gangswahrscheinlichkeiten auch für kleine Quantenzahlen im Prinzip quantitativ bestimmt.

§ 2. **Allgemeine Übersicht über Methoden und Ergebnisse der folgenden Berechnungen.** In der vorliegenden Arbeit haben wir es uns zur Aufgabe gestellt, die neue Theorie auf ein Atom mit einem einzigen Elektron anzuwenden. Jedoch ist es uns noch nicht gelungen, alle auf ein solches wasserstoffähnliches Atom bezüglichen Folgerungen aus den Grundgesetzen der neuen Theorie zu entwickeln, insbesondere wurde die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten von wasserstoffähnlichen Spektren noch nicht versucht, sondern es wurde nur die Berechnung der Energiewerte der stationären Zustände des Wasserstoffatoms im ungestörten Falle sowie bei Anwesenheit von äußeren elektrischen und magnetischen Feldern (unter Elimination der Übergangswahrscheinlichkeiten) durchgeführt. Die relativistischen Korrektionsglieder blieben zunächst außer Betracht. Als Resultat ergaben sich die Balmerterme sowie der Starkeffekt im Einklang mit der Erfahrung. Es fallen ferner die Schwierigkeiten fort, die infolge zusätzlicher Verbote von singulären Bewegungen, bei denen das Elektron dem Kern beliebig nahe kommt, in der bisherigen Theorie auftraten und sich besonders im Falle gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder bemerkbar machten. Es mögen daher diese Schwierigkeiten hier näher erläutert werden.

Wir gehen zunächst aus vom Falle paralleler elektrischer und magnetischer Felder. Sind e und m_0 Ladung und Masse des Elektrons, Ze die Kernladung, a die Halbachse der Bahn, F und H die Feldstärken des elektrischen und magnetischen Feldes, so ist die Larmorfrequenz

$$\nu_H = \frac{eH}{4\pi m_0 c}, \tag{9}$$

die säkulare Starkeffektfrequenz ν_F gegeben durch

$$\nu_F = \frac{3}{4\pi}\sqrt{\frac{a}{Zm_0}}\,F = \frac{3}{2}eF\frac{a_1}{h}n, \tag{10}$$

wenn

$$a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 Ze^2 m_0}$$

den Radius der einquantigen Kreisbahn des Atoms bedeutet. Im Felde treten dann die beiden Quantenbedingungen hinzu, welche die Projektion z des Abstandes des elektrischen Mittelpunkts der Bahn vom Kern auf die Feldrichtung gemäß

$$z = \frac{3}{2}a\frac{s}{n} \tag{11}$$

und das Impulsmoment P_z parallel zum Felde gemäß

$$P_z = m \frac{h}{2\pi} \tag{12}$$

festlegen. Bei gegebenem n und $|m| \leqq n$ durchläuft dabei, von Zusatzverboten zunächst abgesehen, die Starkeffektquantenzahl s die symmetrisch zu Null liegenden, in Schritten von zwei Einheiten aufeinanderfolgenden Werte [1])

$$\begin{gathered} s = -(n-|m|),\quad -(n-|m|-2),\ \ldots \\ (n-|m|-2),\quad n-|m|,\quad \text{wobei}\quad |m| \leqq n. \end{gathered} \tag{13}$$

Die zusätzliche Energie im Felde ist dann gegeben durch

$$E_1 = (s\,o_F + m\,o_H)\,h. \tag{14}$$

Für die Verallgemeinerung auf den Fall gekreuzter Felder ist es zweckmäßig, an Stelle von o_F und o_H die Frequenzen

$$\omega_1 = o_H + o_F,\quad \omega_2 = |o_H - o_F|$$

einzuführen. Es ist dann (13) und (14) gleichbedeutend mit

$$E_1 = \left(\frac{n}{2} - n_1\right)\omega_1 h + \left(\frac{n}{2} - n_2\right)\omega_2 h, \tag{15}$$

worin

$$0 \leqq n_1 \leqq n,\quad 0 \leqq n_2 \leqq n. \tag{16}$$

Da ω_1 und ω_2 stets als positive Größen definiert werden, so daß

$$\begin{aligned} \omega_2 &= o_H - o_F \quad \text{für} \quad o_H > o_F, \\ \omega_2 &= o_F - o_H \quad \text{für} \quad o_H > o_F, \end{aligned}$$

ist der Zusammenhang der Zahlen s und m mit den Zahlen n_1 und n_2 beschrieben durch

$$\left.\begin{aligned} m &= n - (n_1 + n_2), \quad s = n_2 - n_1 \quad \text{für} \quad o_H > o_F, \\ m &= n_2 - n_1, \qquad\quad s = n - (n_1 + n_2) \quad \text{für} \quad o_H < o_F \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

(im Falle $o_H = o_F$ wird $\omega_2 = 0$ und das System ist entartet).

Im allgemeinen Falle gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder bleibt nun gemäß den Resultaten von Klein [2]) und Lenz [3]) der

---

[1]) Dies folgt unter anderem aus dem Zusammenhang von s und n mit den Quantenzahlen n_ξ, n_η der parabolischen Koordinaten ξ, η gemäß

$$n = n_\xi + n_\eta + |m|,\quad s = n_\xi - n_\eta,$$
$$0 \leqq n_\xi \leqq n,\quad 0 \leqq n_\eta \leqq n.$$

[2]) O. Klein, ZS. f. Phys. **22**, 109, 1924.

[3]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **24**, 197, 1924. Die in dieser Arbeit mit n_1 und n_2 bezeichneten Zahlen sind für ungerades n nicht ganz, sondern laufen (falls man sich an die Quantenregeln für Periodizitätssysteme hält) in Schritten von einer Einheit von $-\frac{n}{2}$ bis $\frac{n}{2}$, die Grenzen eingeschlossen.

Ausdruck (15) für die Störungsenergie in den Quantenzuständen des Systems bestehen, wenn die Frequenzen ω_1 und ω_2 folgendermaßen definiert werden. Es seien jetzt $\mathfrak{o}_F$ und $\mathfrak{o}_H$ Vektoren parallel zu den Richtungen des äußeren elektrischen bzw. magnetischen Feldes, deren Beträge mit den säkularen Frequenzen (10) bzw. (9) übereinstimmen, welche jedes dieser Felder allein hervorrufen würde. Dann addiere und subtrahiere man $\mathfrak{o}_F$ und $\mathfrak{o}_H$ vektoriell und bilde die Beträge der resultierenden Vektoren. Auf diese Weise erhält man

$$\omega_1 = |\mathfrak{o}_H + \mathfrak{o}_F|, \quad \omega_2 = |\mathfrak{o}_H - \mathfrak{o}_F|. \tag{18}$$

Für parallele elektrische und magnetische Felder stimmt dies mit der früheren Vorschrift überein.

Dieses Resultat bringt nun beträchtliche Schwierigkeiten mit sich, wenn man es in Beziehung bringt mit dem Ausschluß derjenigen Bahnen, bei welchen das Elektron in den Kern fällt oder diesem im Laufe seiner Bewegung beliebig nahe kommt. Das erste derartige Zusatzverbot trat bereits in der Sommerfeldschen Theorie der relativistischen Feinstruktur auf, wo die Zustände mit verschwindender Impulsquantenzahl k, bei denen das Elektron auf einer durch den Kern gehenden Geraden hin und her pendeln würde, als zu stationären Zuständen ungeeignet ausgeschlossen werden mußten:

$$k \neq 0. \tag{19}$$

Im Falle des Starkeffekts entspricht der Wert $|s| = n$ der Starkeffektquantenzahl ebenfalls solchen geradlinigen Pendelbahnen und es kann als empirisch sicher gelten, daß er in Wahrheit nicht auftritt:

$$|s| \neq n. \tag{20}$$

Allgemein zeigte Bohr durch einen Vergleich der Anzahl der stationären Zustände der relativistischen Feinstruktur in schwachen achsensymmetrischen Kraftfeldern mit derjenigen beim Starkeffekt, daß infolge des Zusatzverbotes (19) in achsensymmetrischen Kraftfeldern stets auch alle Bahnen mit $m = 0$ ausgeschlossen werden müssen, bei denen übrigens im Falle des Starkeffektes das Elektron dem Kern beliebig nahe kommt:

$$m \neq 0. \tag{20'}$$

Es ist (20) in (20') als Spezialfall enthalten, da gemäß (13) für $s = n$ die Zahl m nur den Wert Null zur Verfügung hat. In gekreuzten Feldern ist es nun möglich, als stationäre Zustände zugelassene Bahnen in gemäß (20) oder (20') ausgeschlossene Bahnen stetig überzuführen. Man braucht hierzu nur folgenden adiabatischen Prozeß auszuführen. Es seien zunächst die beiden Felder parallel und es sei $\mathfrak{o}_H$ von $\mathfrak{o}_F$ ver-

schieden, etwa $o_H > o_F$. Nachdem man die Richtungen der Felder gegeneinander langsam verdreht hat, vermindere man die Intensität des Magnetfeldes so lange, bis $|o_H| < |o_F|$ geworden ist; endlich richte man die Felder wieder parallel. Bei diesem Prozeß bleiben gemäß (18) ω_1 und ω_2 stets von Null verschieden, die Quantenzahlen n_1 und n_2 behalten daher stets denselben Wert. Da nun vor dem Prozeß $o_H > o_F$, nach dem Prozeß $o_H < o_F$ gilt, ist zufolge von (17) das Resultat des Prozesses dieses, daß solche Zustände ineinander übergeführt werden, bei denen die Werte der elektrischen Quantenzahl s und der magnetischen Quantenzahl m miteinander vertauscht sind. Insbesondere wird die Pendelbahn $s = n$, $m = 0$ in die zum Felde senkrecht stehende Kreisbahn $s = 0$, $m = n$ übergeführt. Es zeigt sich also, daß die Zusatzverbote, denen zufolge die geradlinigen Pendelbahnen auszuschließen sind, innerhalb des Rahmens der Quantentheorie mehrfach periodischer Systeme nicht widerspruchsfrei durchgeführt werden können.

Die im folgenden durchgeführte Rechnung zeigt nun (§ 5), daß in der neuen Quantenmechanik, in die eine Veranschaulichung der stationären Zustände durch bestimmte Elektronenbahnen nicht eingeführt wird, besondere Zusatzverbote überflüssig werden und die geschilderten Schwierigkeiten von selbst fortfallen. Es ergeben sich nämlich zum n-quantigen Zustand des ungestörten Atoms mit der Energie

$$E_n = -\frac{R h Z^2}{n^2} \tag{21}$$

(R = Rydbergkonstante) in äußeren parallelen bzw. gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern wieder die Werte (14) bzw. (15) der Zusatzenergie, worin o_H und o_F wieder durch (9) und (10), ferner ω_1 und ω_2 durch (18) gegeben sind. In den Formeln (13), (16) und (17) ist jedoch gemäß der neuen Mechanik n stets durch

$$n^* = n - 1 \tag{22}$$

zu ersetzen, welche Zahl jetzt als Maximum der Werte von s, m und n_1, n_2 fungiert, so daß nunmehr gilt:

$$\left.\begin{aligned} s = -(n^* - |m|),\quad -(n^* - |m| - 2),\ \ldots\quad (n^* - |m| - 2),\\ n^* - |m|, \quad \text{mit} \quad |m| \leqq n^*, \end{aligned}\right\} \tag{13*}$$

$$0 \leqq n_1 \leqq n^*, \quad 0 \leqq n_2 \leqq n^*, \tag{16*}$$

$$\left.\begin{aligned} m = n^* - (n_1 + n_2), \quad s = n_2 - n_1, \qquad \text{für} \quad o_H > o_F,\\ m = n_2 - n_1, \qquad s = n^* - (n_1 + n_2), \quad \text{für} \quad o_H < o_F. \end{aligned}\right\} \tag{17*}$$

Insbesondere folgt für den Starkeffekt gemäß (10) und (14)

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= \tfrac{3}{2} e F a_1 n s \\ 0 &\leqq s \leqq n^* \end{aligned}\right\} \quad \text{mit} \tag{23}$$

wie es die Erfahrung verlangt. Man sieht ferner, daß die Wertemannigfaltigkeit der Zahlen m und s nunmehr vollkommen symmetrisch ist, wie es der angegebene adiabatische Prozeß in gekreuzten Feldern erfordert.

Bei Aufhebung der Entartung des ungestörten Atoms durch ein zusätzliches Zentralkraftfeld (wie es z. B. durch die Relativitätskorrektionen geliefert wird) und ein äußeres Magnetfeld zerfällt der n-quantige Zustand des Atoms mit der Energie (21) gemäß der neuen Quantenmechanik in Zustände, die durch Quantenzahlen k und m klassifiziert werden können, welche den bekannten Auswahlregeln

$$\Delta k = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \quad \pm 1$$

genügen. Die ganze Zahl m bestimmt wieder gemäß (12) die Impulskomponente des Atoms parallel dem Felde, während der den Wert der Störungsenergie des Zentralfeldes bestimmenden Zahl k keine so unmittelbare dynamische Bedeutung zukommt. Sie nimmt beim n-quantigen Zustand $n - 1$ aufeinanderfolgende Werte an, die sich je um eine Einheit unterscheiden, so daß sich jedenfalls die Anzahl der Feinstrukturniveaus richtig ergibt, ohne daß Zusatzverbote eingeführt werden (über ihre Energiewerte kann noch nichts ausgesagt werden). Wir wollen die Quantenzahl k speziell so normieren, daß im äußeren Magnetfeld die Quantenzahl m für jeden durch n und k charakterisierten Zustand die (ganzzahligen) Werte annimmt:

$$-k \leqq m \leqq k. \tag{24}$$

Die so normierte Zahl k kann im n-quantigen Zustand die Werte

$$k = 0, 1, 2, \ldots, n^* \tag{25}$$

annehmen. Zwischen den durch (24) und (25) und den durch (13*) klassifizierten Zuständen kann eine eindeutige Zuordnung hergestellt werden. Das Gewicht des n-quantigen Zustandes ist (in jedem Falle) gleich n^2.

Die angegebene, aus der neuen Theorie sich ergebende Termmannigfaltigkeit des Wasserstoffatoms in äußeren Feldern hat insbesondere zur Folge, daß im Normalzustand dieses Atoms, wo $n = 1$, $n^* = 0$ ist, die Quantenzahl m keinen anderen Wert als $m = 0$ annehmen kann, dieser Zustand also unmagnetisch ist. Diese Folgerung wird namentlich in Analogie zu dem Verhalten der Alkaliatome befremdlich erscheinen.

In diesem Zusammenhang ist zu betonen, daß die jetzige Fassung der neuen Quantenmechanik vom anomalen Zeemaneffekt (Versagen des Larmortheorems) anscheinend noch nicht Rechenschaft gibt und daß daher noch Modifikationen derselben erforderlich sein dürften. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß diese Modifikationen der Theorie bereits bei Atomen mit einem einzigen Elektron in Erscheinung treten werden. Auf diese Fragen kommen wir am Schlusse dieser Arbeit zurück (§ 6).

Was die im folgenden benutzte Methode zur Lösung der Matrixgleichungen der neuen Theorie im Falle eines Atoms mit einem Elektron betrifft, so müssen zunächst im folgenden § 3 die nötigen Rechenregeln für das gleichzeitige Operieren mit den Matrizen x, y, z der kartesischen Koordinaten des Elektrons (zu einer Vektormatrix $\mathfrak{r}$ zusammengefaßt) und der Matrix r des Betrages des Radiusvektors sowie ihrer zeitlichen Ableitungen entwickelt werden. Die jetzt bekannte Fassung der Gesetze der neuen Quantenmechanik nötigt dazu, die Einführung des Polarwinkels φ zu vermeiden. Da dieser nicht innerhalb endlicher Grenzen verbleibt, kann er nämlich formal nicht in der Weise als Matrix dargestellt werden wie die erstgenannten Koordinaten, die in der klassischen Mechanik Librationen vollführen.

Aus eben diesem Grunde erweist sich folgende bei Coulombschen Kräften anwendbare spezielle Intergrationsmethode der klassischen Mechanik, die bereits von Lenz[1]) herangezogen wurde, als zur Übertragung in die neue Quantenmechanik besonders geeignet. Bedeutet

$$\mathfrak{P} = m_0 [\mathfrak{r}\,\mathfrak{v}] \tag{26}$$

den zeitlich konstanten Drehimpuls des Elektrons um den Kern,

$$\mathfrak{p} = m_0 \mathfrak{v}$$

den Linearimpuls, so läßt sich aus den Bewegungsgleichungen in der klassischen Mechanik direkt zeigen, daß der Vektor

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{Z e^2 m_0} [\mathfrak{P}\,\mathfrak{p}] + \frac{\mathfrak{r}}{r} \tag{27}$$

zeitlich konstant ist. Durch skalare Multiplikation mit $\mathfrak{r}$ folgt hieraus

$$(\mathfrak{A}\,\mathfrak{r}) = -\frac{1}{Z e^2 m_0} \mathfrak{P}^2 + r. \tag{28}$$

[1]) ZS. f. Phys., l. c.

Dies ist die Gleichung eines Kegelschnittes, und man kann hieraus sehen, daß $\mathfrak{A}$ die Richtung vom Kern zum Aphel der Ellipse und den Betrag ihrer numerischen Exzentrizität hat. Durch Quadrieren von (27) folgt

$$1 - \mathfrak{A}^2 = -\frac{2E}{m_0 Z^2 e^4} \mathfrak{P}^2, \tag{29}$$

worin E die Energie bedeutet.

In § 4 wird gezeigt, daß auch in der neuen Mechanik analog zu (27) eine zeitlich konstante Vektormatrix $\mathfrak{A}$ eingeführt werden kann, für welche zusammen mit der ebenfalls zeitlich konstanten Vektormatrix $\mathfrak{P}$ des Drehimpulses zu (28) und (29) analoge Relationen gelten. Indem man noch die der neuen Mechanik eigentümlichen Quantenbedingungen (II) und die in § 3 entwickelten Beziehungen heranzieht, gelangt man zu einem System von Matrixgleichungen, in welchen nur mehr die zeitlich konstanten Matrizen $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{P}$ und E vorkommen, die Koordinaten (d. h. die Übergangswahrscheinlichkeiten) jedoch eliminiert sind. Die Auflösung dieser letzteren Gleichungen, die mit elementaren Methoden gelingt (§ 5), führt dann zu den bereits hier diskutierten Resultaten.

§ 3. Regeln für das Rechnen mit der Matrix des Radiusvektors. Impulssatz für Zentralkräfte. Wir beginnen damit, die Regeln für das gleichzeitige Rechnen mit den Matrizen x, y, z der kartesischen Koordinaten, welche die Komponenten der Vektormatrix $\mathfrak{r}$ bilden, und der Matrix r des Betrages des Radiusvektors zu entwickeln. Diese muß offenbar der Relation genügen

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2. \tag{30}$$

Die Quantenregeln (II) enthalten neben der Vertauschbarkeit von x und y, sowie der von x, $\dot{y}$ und von $\dot{x}$, $\dot{y}$ (und entsprechend bei den übrigen Koordinaten)

$$xy = yx, \ldots; \quad x\dot{y} = \dot{y}x, \ldots; \quad \dot{x}\dot{y} = \dot{y}\dot{x}, \ldots \tag{31a}$$

die Relationen

$$p_x x - x p_x = \frac{h}{2\pi i} \cdot 1, \ldots \tag{31b}$$

($p_x = m\dot{x}$ bedeutet die x-Komponente des linearen Impulses $\mathfrak{p} = m\mathfrak{v}$ einer Vektormatrix mit den Komponenten p_x, p_y, p_z). Hier und im folgenden soll stets ... das Gelten von analogen Gleichungen für die übrigen Koordinaten andeuten, die aus der angeschriebenen Gleichung durch zyklische Vertauschung der Koordinaten hervorgehen.

Diese Regeln können bei Heranziehung der Matrix r durch die folgenden zusätzlichen Relationen erweitert werden. Es ist erstens auch r mit x, y, z vertauschbar, oder als Vektorgleichung geschrieben

$$r\mathfrak{r} = \mathfrak{r}r. \tag{32}$$

Es gilt zweitens für eine beliebige rationale Funktion f von r, x, y, z die Relation

$$p_x f - f p_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial f}{\partial x}, \ldots \tag{33}$$

insbesondere für $f = r$:

$$\mathfrak{p}r - r\mathfrak{p} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\mathfrak{r}}{r}. \tag{34}$$

Aus (31) und (34) folgt umgekehrt allgemein (33) für jede durch Reihen nach positiven und negativen Potenzen von x, y, z und r darstellbare Funktion, wie man durch vollständige Induktion leicht zeigt; auch ist diese Relation (34) mit (30) im Einklang. Das Bestehen der Relationen (32) und (33) muß deshalb notwendig gefordert werden, damit aus dem Energiesatz

$$\frac{m}{2}\mathfrak{v}^2 + F(x, y, z, r) = E \text{ (Diagonalmatrix)} \tag{35}$$

(wir nehmen hier der Einfachheit halber nur ein einziges Teilchen als vorhanden an) und der Frequenzbedingung, die für jede Größe Φ die Gleichung

$$E\Phi - \Phi E = \frac{h}{2\pi i}\dot{\Phi}$$

zur Folge hat, die Bewegungsgleichungen

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial x}, \ldots \tag{36}$$

hervorgehen. Wir postulieren hier also die Existenz einer Matrix r, die den Relationen (30), (32), (34) genügt.

Nun führen wir eine Vektormatrix $\mathfrak{P}$ ein, die dem Drehimpuls des Teilchens um den Ursprung entspricht. Zunächst bemerken wir, daß wir im folgenden unter dem skalaren Produkt zweier Vektormatrizen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$, wie in der gewöhnlichen Vektorrechnung den Ausdruck

$$(\mathfrak{A}\mathfrak{B}) = \mathfrak{A}_x\mathfrak{B}_x + \mathfrak{A}_y\mathfrak{B}_y + \mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_z,$$

unter ihrem Vektorprodukt $[\mathfrak{A}\mathfrak{B}]$ eine neue Vektormatrix mit den Komponenten

$$[\mathfrak{A}\mathfrak{B}]_x = \mathfrak{A}_y\mathfrak{B}_z - \mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_y, \ldots \tag{37}$$

verstehen wollen. Es ist hierin im allgemeinen auf die Reihenfolge der Multiplikation von $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ zu achten: Die Ausdrücke $(\mathfrak{A}\mathfrak{B}) - (\mathfrak{B}\mathfrak{A})$ und $[\mathfrak{A}\mathfrak{B}] + [\mathfrak{B}\mathfrak{A}]$ verschwinden hier wegen der Ungültigkeit des kommutativen Multiplikationsgesetzes im allgemeinen nicht, auch ist das Vektorprodukt $[\mathfrak{A}\mathfrak{A}]$ einer Matrix $\mathfrak{A}$ mit sich selbst mit den Komponenten

$$[\mathfrak{A}\mathfrak{A}]_x = \mathfrak{A}_y \mathfrak{A}_z - \mathfrak{A}_z \mathfrak{A}_y, \ldots \tag{37'}$$

im allgemeinen von Null verschieden. Bilden wir jedoch speziell das Vektorprodukt $[\mathfrak{r}\mathfrak{v}]$, so fällt es mit $-[\mathfrak{v}\mathfrak{r}]$ wegen der Vertauschbarkeit von x und $\dot{y}$ zusammen, und wir können die Vektormatrix

$$\mathfrak{P} = m[\mathfrak{r}\mathfrak{v}] = -m[\mathfrak{v}\mathfrak{r}] \tag{38}$$

als Drehimpuls des Teilchens definieren.

Diese genügt folgenden Vertauschungsregeln, die eine unmittelbare Folge von (31a) und (31b) sind:

$$\left.\begin{gathered} x p_x = p_x x, \ldots; \quad x p_y - p_y x = p_x y - y p_x = -\frac{h}{2\pi i} z, \ldots \\ (\mathfrak{r}\mathfrak{P}) = (\mathfrak{P}\mathfrak{r}) = 0 \end{gathered}\right\} \tag{39}$$

ebenso

$$\left.\begin{gathered} p_x p_x = p_x p_x, \ldots; \\ p_x p_y - p_y p_x = p_x p_y - p_y p_x = -\frac{h}{2\pi i} p_z, \ldots \\ (\mathfrak{P}\mathfrak{p}) = (\mathfrak{p}\mathfrak{P}) = 0 \end{gathered}\right\} \tag{40}$$

Hieraus folgt weiter, daß $v^2 = \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2$ mit p_x, p_y, p_z vertauschbar ist[1]):

$$v^2 \mathfrak{P} = \mathfrak{P} v^2, \tag{41}$$

ferner folgt aus (34) die Vertauschbarkeit von r mit p_x, p_y, p_z:

$$r\mathfrak{P} = \mathfrak{P} r, \tag{42}$$

es ist daher auch jede Funktion $F(r)$ von r allein mit $\mathfrak{P}$ vertauschbar. Hat man es mit einer Zentralkraft zu tun, wo die potentielle Energie allein von r abhängt:

$$\frac{m}{2}\mathfrak{v}^2 + F(r) = E \text{ (Diagonalmatrix)}, \tag{35'}$$

so ist demnach

$$E\mathfrak{P} = \mathfrak{P} E,$$

das heißt die Vektormatrix $\mathfrak{P}$ ist zeitlich konstant (Drehimpulsintegral).

[1]) Man beachte die Identität $a^2 b - b a^2 \equiv a(ab - ba) + (ab - ba)a$.

Für das Vektorprodukt von $\mathfrak{P}$ mit sich selbst [vgl. (37')] findet man leicht die später heranzuziehende Relation [1])

$$[\mathfrak{P}\,\mathfrak{P}] = -\frac{h}{2\pi i}\mathfrak{P}. \tag{43}$$

Z. B. erhält man gemäß (39) und (40) für die x-Komponente von $[\mathfrak{P}\,\mathfrak{P}]$:

$$\begin{aligned} p_y p_z - p_z p_y &= p_y(z p_x - x p_z) - (z p_y - x p_z) p_y \\ &= (p_y z - z p_y) p_x - x(p_y p_z - p_z p_y) \\ &= \frac{h}{2\pi i}(y p_x - x p_y) = -\frac{h}{2\pi i} p_x. \end{aligned}$$

Wir können nunmehr den radialen Impuls

$$p_r = m\dot{r}$$

berechnen. Dieser ist nämlich gleich

$$p_r = \frac{2\pi i}{h} m(\dot{\mathfrak{r}}\mathfrak{r} - \mathfrak{r}\dot{\mathfrak{r}}) = \frac{2\pi i}{h}\cdot\frac{1}{2}[(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)r - r(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)]$$

$$= \frac{2\pi i}{h}\cdot\frac{1}{2}[p_x(p_x r - r p_x) + p_y(p_y r - r p_y) + p_z(p_z r - r p_z)$$

$$+ (p_x r - r p_x)p_x + (p_y r - r p_y)p_y + (p_z r - r p_z)p_z],$$

also mit Rücksicht auf (34):

$$p_r = \frac{1}{2}\left[\left(\mathfrak{p}\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) + \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\mathfrak{p}\right)\right]. \tag{44}$$

Nun ist nach (33)

$$\left(\mathfrak{p}\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) - \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\mathfrak{p}\right) = \frac{h}{2\pi i}\operatorname{div}\frac{\mathfrak{r}}{r} = \frac{h}{2\pi i}\frac{2}{r},$$

so daß man (44) auch schreiben kann

$$p_r = (\mathfrak{p}\mathfrak{r})\frac{1}{r} - \frac{h}{2\pi i}\frac{1}{r} = \frac{1}{r}(\mathfrak{r}\mathfrak{p}) + \frac{h}{2\pi i}\frac{1}{r}. \tag{44'}$$

Durch Multiplikation mit r ergibt sich daraus erstens die Relation

$$p_r r + r p_r = (\mathfrak{p}\mathfrak{r}) + (\mathfrak{r}\mathfrak{p}), \tag{45}$$

die auch direkt aus (30) durch Differentiation nach der Zeit hervorgeht, und ferner

$$p_r r - r p_r = (\mathfrak{p}\mathfrak{r}) - (\mathfrak{r}\mathfrak{p}) - \frac{h}{2\pi i}\cdot 2.$$

Die Bedeutung von $(\mathfrak{p}\mathfrak{r}) - (\mathfrak{r}\mathfrak{p})$ ist nun

$$(p_x x - x p_x) + (p_y y - y p_y) + (p_z z - z p_z),$$

[1]) Vgl. „Quantenmech. II", S. 597, Gl. (3). Die dort mit M_x, M_y, M_z bezeichneten Größen entsprechen den negativen Drehimpulskomponenten.

und jeder der eingeklammerten Ausdrücke hat nach (31 b) den Wert

$$\frac{h}{2\pi i} \cdot \mathbf{1}.$$

Daher wird im ganzen

$$p_r r - r p_r = \frac{h}{2\pi i} \cdot \mathbf{1}. \tag{46}$$

Wir berechnen endlich noch für die folgende Anwendung die zeitliche Änderung von $\frac{\mathfrak{r}}{r}$. Man hat z. B. für die x-Komponente mit Rücksicht auf (34)

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\frac{x}{r} &= \frac{2\pi i}{h}\left(E\frac{x}{r} - \frac{x}{r}E\right) = \frac{2\pi i}{h}\frac{1}{2m}\left(\mathfrak{p}^2\frac{x}{r} - \frac{x}{r}\mathfrak{p}^2\right) \\
&= \frac{2\pi i}{h}\frac{1}{2m}\left\{\mathfrak{p}\left(\mathfrak{p}\frac{x}{r} - \frac{x}{r}\mathfrak{p}\right) + \left(\mathfrak{p}\frac{x}{r} - \frac{x}{r}\mathfrak{p}\right)\mathfrak{p}\right\} \\
&= \frac{1}{2m}\left\{\left(p_x\frac{y^2+z^2}{r^3} - p_y\frac{xy}{r^3} - p_z\frac{xz}{r^3}\right)\right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{y^2+z^2}{r^3}p_x - \frac{xy}{r^3}p_y - \frac{xz}{r^3}p_z\right)\right\} \\
&= \frac{1}{2m}\left\{\left(p_y\frac{z}{r^3} - p_z\frac{y}{r^3}\right) + \left(\frac{z}{r^3}p_y - \frac{y}{r^3}p_z\right)\right\}.
\end{aligned}$$

Also allgemein

$$\frac{d}{dt}\frac{\mathfrak{r}}{r} = \frac{1}{2m}\left\{\left[\mathfrak{P}\frac{\mathfrak{r}}{r^3}\right] - \left[\frac{\mathfrak{r}}{r^3}\mathfrak{P}\right]\right\}. \tag{47}$$

§ 4. **Einführung der zeitlich konstanten Vektormatrix $\mathfrak{A}$ bei Coulombscher Kraft. Elimination der Koordinaten.** Gehen wir nun zur Betrachtung eines Atoms mit einem Elektron der Masse m_0 und der Ladung $-e$ über, das vom festen Kern der Ladung $+Ze$ mit Coulombschen Kräften angezogen wird. Für die Hamiltonsche Funktion haben wir hier anzusetzen

$$\frac{1}{2m_0}\mathfrak{p}^2 - \frac{Ze^2}{r} = E \text{ (Diagonalmatrix)}, \tag{48}$$

d. h. es ist in (35') speziell

$$F(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

zu setzen. Die aus dem Energiesatz mittels der Quantenregeln abzuleitenden Bewegungsgleichungen (36) lauten hier analog zur klassischen Mechanik

$$\dot{\mathfrak{p}} = m_0\ddot{\mathfrak{r}} = -\frac{Ze^2}{r^3}\mathfrak{r}. \tag{49}$$

Analog zur klassischen Mechanik [vgl. (27)] folgt daher gemäß (47), daß die durch

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{Ze^2 m_0}\frac{1}{2}\left\{\left[\mathfrak{P}\,\mathfrak{p}\right] - \left[\mathfrak{p}\,\mathfrak{P}\right]\right\} + \frac{\mathfrak{r}}{r} \tag{50}$$

definierte Vektormatrix $\mathfrak{A}$ im speziellen Falle eines Coulombschen Kraftfeldes zeitlich konstant ist. Gemäß (40) kann man auch schreiben

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{Ze^2 m_0}\left\{\left[\mathfrak{P}\,\mathfrak{p}\right] + \frac{h}{2\pi i}\,\mathfrak{p}\right\} + \frac{\mathfrak{r}}{r}$$

$$= -\frac{1}{Ze^2 m_0}\left\{\left[\mathfrak{p}\,\mathfrak{P}\right] + \frac{h}{2\pi i}\,\mathfrak{p}\right\} + \frac{\mathfrak{r}}{r}. \tag{51'}$$

Die weiteren Rechnungen sind ganz elementar mit Zuhilfenahme der im vorigen Paragraphen zusammengestellten Regeln auszuführen. Zunächst erhält man analog zur Kegelschnittgleichung (28) der klassischen Mechanik die Beziehung

$$\frac{1}{2}\left[(\mathfrak{A}\,\mathfrak{r}) + (\mathfrak{r}\,\mathfrak{A})\right] = -\frac{1}{Ze^2 m_0}\left[\mathfrak{P}^2 + \frac{3}{2}\frac{h^2}{4\pi^2}\right] + r, \tag{51}$$

ferner die Vertauschungsregel

$$\frac{1}{2}\left([\mathfrak{A}\,\mathfrak{r}] + [\mathfrak{r}\,\mathfrak{A}]\right) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{3}{2}\frac{1}{Ze^2 m_0}\,\mathfrak{P}. \tag{52}$$

Weiter erweisen sich folgende Relationen als gültig, in denen die Koordinaten x, y, z, r gänzlich eliminiert sind und in die allein die zeitlich konstanten Matrizen $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{P}$ und E eingehen:

$$[\mathfrak{P}\,\mathfrak{P}] = -\frac{h}{2\pi i}\,\mathfrak{P}. \tag{I}$$

$$\left.\begin{aligned} &A_x P_x = P_x A_x, \ldots \\ &A_x P_y - P_y A_x = P_x A_y - A_y P_x = -\frac{h}{2\pi i}\,A_z, \ldots, \\ &(\mathfrak{A}\,\mathfrak{P}) = (\mathfrak{P}\,\mathfrak{A}) = 0 \end{aligned}\right| \tag{II}$$

$$[\mathfrak{A}\,\mathfrak{A}] = \frac{h}{2\pi i}\,\frac{2}{m_0 Z^2 e^4}\,E\mathfrak{P}. \tag{III}$$

$$1 - \mathfrak{A}^2 = -\frac{2}{m_0 Z^2 e^4}\,E\left(\mathfrak{P}^2 + \frac{h^2}{4\pi^2}\right). \tag{IV}$$

Die Gleichung (I) ist identisch mit der Gleichung (43) des vorigen Abschnittes, (II) ist analog gebaut wie (39), (IV) ist analog der Gleichung (29) der klassischen Mechanik, jedoch ist das Auftreten des Zusatzgliedes $\frac{h^2}{4\pi^2}$ [ebenso das Zusatzglied $\frac{3}{2}\,\frac{h^2}{4\pi^2}$ in (51)] für die neue Mechanik charakteristisch.

Aus der Existenz der zeitlich konstanten Vektormatrix $\mathfrak{A}$ ist zu schließen, daß das Atom mit einem einzigen Elektron (ebenso wie die Keplerbewegung in der klassischen Mechanik), auch abgesehen von der räumlichen Orientierung des Atoms, ein entartetes System bildet. Es kann nämlich aus den hergeleiteten Relationen leicht gefolgert werden, daß $\mathfrak{A}\mathfrak{P}^2 - \mathfrak{P}^2\mathfrak{A}$ im allgemeinen nicht verschwinden kann; da andererseits $\mathfrak{A}E - E\mathfrak{A}$ verschwindet, kann zu einem bestimmten Wert der Energie E offenbar nicht nur ein einziger Wert von $\mathfrak{P}^2$ gehören, das System ist also in der Tat entartet.

Bei einem solchen System sind in der neuen Quantenmechanik, wie Born, Jordan und Heisenberg[1]) eingehend erörtert haben, die Amplituden der verschiedenen Partialschwingungen, die zu Übergängen zwischen Zuständen mit vorgegebenen Energiewerten gehören, aus den Gleichungen der Quantenmechanik nicht eindeutig festgelegt; auch brauchen zeitlich konstante Matrizen im allgemeinen keine Diagonalmatrizen zu sein, indem ihre Elemente an solchen Plätzen (n, m) von Null verschieden sein können, denen eine verschwindende Frequenz $\nu_m^n = \frac{1}{h}(E_n - E_m) = 0$ entspricht. In unserem Falle gehört zu jedem Energiewert (zu jedem Wert der Hauptquantenzahl) eine Matrix, welche die zeitlich konstanten Teile einer Größe (z. B. $\mathfrak{x}$ oder $\mathfrak{r}$) enthält und deren Grad (Anzahl der Zeilen oder Kolonnen) dem Gewicht des betreffenden Zustandes gleich ist. Diese Matrix, die aus der ursprünglichen Matrix durch Nullsetzen aller Elemente an Plätzen, die einem von einer Änderung des Energiewertes begleiteten Übergangsprozeß entsprechen, entsteht, nennen wir den zeitlichen Mittelwert der betreffenden Größe und bezeichnen ihn durch einen Querstrich (z. B. $\bar{\mathfrak{x}}$ oder $\bar{\mathfrak{r}}$).

Wenn auch bei einem entarteten System die einzelnen zur gleichen Frequenz ν_m^n gehörigen Partialschwingungen einer kinematischen Größe nicht eindeutig festgelegt sind, so gilt dies doch von den Energiewerten und statistischen Gewichten dieser Zustände[2]). Es müßte daher im Prinzip möglich sein, aus den Gleichungen (I) bis (IV) ohne nähere spezialisierende Annahmen über die Art der Lösung die Balmerterme und zugehörigen statistischen Gewichte herzuleiten. Dies ist uns jedoch leider nicht gelungen, und wir werden im folgenden einen abweichenden Weg zur Lösung dieser Gleichungen einschlagen, indem wir (auf ver-

[1]) Quantenmechanik II, Kap. 2, § 2.
[2]) Ebenda II, Kap. 2, § 2 und Kap. 3.

schiedene Weisen) zusätzliche Bedingungen einführen, welche die Lösung der Gleichungen (I) bis (IV) eindeutig machen.

Wird nämlich die Entartung durch ein zusätzliches Störfeld mit der Hamiltonschen Funktion H_1 aufgehoben, so muß, wie die Durchführung der Störungsrechnung nach Born, Jordan und Heisenberg[1]) zeigt, der über die ungestörte Bewegung erstreckte zeitliche Mittelwert H_1 der Störungsfunktion eine Diagonalmatrix sein. In unserem Falle wird dieser Mittelwert im allgemeinen außer von der Energie E der ungestörten Bewegung noch von $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{A}$ abhängen.

Ist das Störfeld speziell eine zusätzliche nichtcoulombsche Zentralkraft, so wird ihr Mittelwert (außer von E) nur von $\mathfrak{P}^2$ abhängen, da hier ja keine Richtung im Raum ausgezeichnet ist. Ferner hängt die Störenergie eines Magnetfeldes in der z-Richtung nur von der Impulskomponente p_z parallel dem Feld ab. Wir erhalten daher durch die Forderung, daß $\mathfrak{P}^2$ und p_z Diagonalmatrizen sein sollen, eine spezielle Lösung der Gleichungen (I) bis (IV), die der relativistischen Feinstruktur und einem zusätzlichen schwachen Magnetfeld angepaßt ist. Dieser Fall wird im folgenden Paragraphen zunächst behandelt.

Ein zweiter Fall von besonderem Interesse ist der des Starkeffekts. Hier kommt es darauf an, daß die den elektrischen Mittelpunkt der Bahn darstellende zeitlich konstante Vektormatrix $\mathfrak{r}$ eine Komponente $\bar{z}$ in der Feldrichtung (z-Richtung) besitzt, die eine Diagonalmatrix ist. Nun läßt sich aber zeigen, daß diese Matrix $\bar{\mathfrak{r}}$ mit der Matrix $\mathfrak{A}$ ebenso zusammenhängt wie in der klassischen Theorie, nämlich durch die Beziehung

$$\bar{\mathfrak{r}} = \frac{3}{2}\,\frac{Ze^2}{2|E|}\,\mathfrak{A} \tag{53}$$

(in der klassischen Theorie stellt $\frac{Ze^2}{2|E|}$ die große Halbachse a der Keplerellipse dar). Zunächst gelten nämlich für $\bar{\mathfrak{r}}$ und $\mathfrak{P}$ gemäß (39) und (II) dieselben Vertauschungsregeln wie für $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{P}$. Vergleicht man dann ferner (52) und (III), so ergeben sich für die Differenz $\mathfrak{r} - \frac{3}{2}\,\frac{Ze^2}{2|E|}\,\mathfrak{A}$ außerdem noch die Beziehungen $\left[\mathfrak{A}, \bar{\mathfrak{r}} - \frac{3}{2}\,\frac{Ze^2}{2|E|}\,\mathfrak{A}\right] = 0$. Wie die nähere Diskussion auf Grund der im folgenden Paragraphen abgeleiteten Lösungen der Gl. (I) bis (IV) zeigt, sind dies genügend viele homogene lineare Gleichungen, um auf das Verschwinden von $\bar{\mathfrak{r}} - \frac{3}{2}\,\frac{Ze^2}{2|E|}\,\mathfrak{A}$

[1]) Quantenmechanik II, Kap. 2, § 2 und Kap. 3.

schließen zu können. Nehmen wir zum elektrischen Feld in der z-Richtung noch ein paralleles Magnetfeld in derselben Richtung hinzu, so können wir gemäß (53) diesen Fall auch durch die Forderung charakterisieren, daß $\mathfrak{A}_z$ und $\mathfrak{P}_z$ Diagonalmatrizen sind.

Endlich behandeln wir im folgenden Paragraphen an letzter Stelle noch den Fall gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder, der, wie in § 2 näher erläutert wurde, im Hinblick auf die in der bisherigen Theorie auftretenden Zusatzverbote von singulären Bewegungen von besonderem Interesse ist.

§ 5. Auflösung der Gleichungen (I) bis (IV). Herleitung der Balmerterme.

a) $\mathfrak{P}_z$ und $\mathfrak{P}^2$ sind Diagonalmatrizen.

Um für diesen zuerst zu behandelnden Fall, der der Aufhebung der Entartung durch ein zusätzliches Zentralfeld und ein schwaches Magnetfeld in der z-Richtung entspricht, zunächst die Gleichungen (I) und (II) zu befriedigen, mache man folgenden Ansatz. Bei einem vorgegebenen Wert von $\mathfrak{P}^2$ seien die möglichen Werte von $\mathfrak{P}_z$ gegeben durch

$$\mathfrak{P}_{z\,k,m}^{\,k,m} = m\,\frac{h}{2\pi}, \tag{54}$$

worin m von $-k$ bis $+k$ laufe:

$$-k \leqq m \leqq k. \tag{54'}$$

Ferner seien die Partialschwingungen von $\mathfrak{P}$, die zu einer Änderung von m um eine Einheit gehören, links- und rechtszirkular in der (x, y)-Ebene:

$$P_{y\,k,m\pm 1}^{\,k,m} = \pm i\,P_{x\,k,m\pm 1}^{\,k,m}. \tag{55}$$

Aus (I) folgt sodann

$$\left|P_{x\,k,m\mp 1}^{\,k,m}\right|^2 = \left|P_{y\,k,m\mp 1}^{\,k,m}\right|^2 = \frac{1}{4}\,\frac{h^2}{4\pi^2}\,[k(k+1) - m(m\mp 1)]$$

$$= \frac{1}{4}\,\frac{h^2}{4\pi^2}\,(k \pm m)(k + 1 \mp m). \tag{56}$$

$$(\mathfrak{P}^2)_{k,m}^{\,k,m} = \frac{h^2}{4\pi^2}\,k(k+1). \tag{57}$$

Weiter setze man für die Matrix $\mathfrak{A}$ entsprechend den Hönl-Kronigschen Formeln für die Intensität der Zeemankomponenten

$$A_{y\,k',m\pm 1}^{\,k,m} = \pm i\,A_{x\,k',m\pm 1}^{\,k,m} \quad (k' = k+1 \text{ oder } k-1), \tag{58}$$

$$\left|A_{x\,k,\,m\pm1}^{k+1,\,m}\right|^2 = \left|A_{y\,k,\,m\pm1}^{k+1,\,m}\right|^2 = \frac{1}{4}\,C_k^{k+1}\,(k\mp m)\,(k\mp m+1); \qquad (59)$$

ersetzt man hierin m durch $m-1$ bzw. $m+1$, so folgt noch

$$\left|A_{x\,k+1,\,m\pm1}^{k,\,m}\right|^2 = \left|A_{y\,k+1,\,m\pm1}^{k,\,m}\right|^2$$

$$= \frac{1}{4}\,C_{k+1}^{k}\,(k\pm m+1)\,(k\pm m+2); \qquad (59\,a)$$

und schließlich gilt für $\boldsymbol{A}_z$:

$$\left|A_{z\,k,\,m}^{k+1,\,m}\right|^2 = C_k^{k+1}\,[(k+1)^2 - m^2]. \qquad (60)$$

Es bleibt hierin noch offen, ob m (also auch k) halb- oder ganzzahlig ist, ferner sind C_k^{k+1} zunächst noch unbestimmt bleibende Funktionen von k, die niemals negative Werte annehmen können und der Symmetrierelation

$$C_k^{k+1} = C_{k+1}^{k} \qquad (61)$$

genügen. Bezüglich der Vorzeichen von $\mathfrak{A}$ relativ zu denen von $\mathfrak{P}$ ist noch zu bemerken, daß, wenn $\boldsymbol{P}_x$ und $\boldsymbol{A}_z$ als positiv reell angenommen werden, $\boldsymbol{A}_x$ positiv oder negativ reell anzusetzen ist, je nachdem man es mit Übergängen zu tun hat, bei denen sich k und m im entgegengesetzten Sinne $\left[\text{wie bei } A_{x\,k+1,\,m-1}^{k,\,m} \text{ und } A_{x\,k-1,\,m+1}^{k,\,m}\right]$ oder im gleichen Sinne $\left[\text{wie bei } A_{x\,k+1,\,m+1}^{k,\,m} \text{ und } A_{x\,k-1,\,m-1}^{k,\,m}\right]$ ändern. Bei diesen Ansätzen sind, wie die Durchrechnung zeigt, die Gleichungen (I) und (II) des vorigen Paragraphen erfüllt. Überdies geht aus Überlegungen von Born, Jordan und Heisenberg[1]) hervor, daß auch umgekehrt unter der Voraussetzung, daß $\mathfrak{P}^2$ und $\boldsymbol{P}_z$ Diagonalmatrizen sind, die hier angenommenen Ausdrücke für $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{P}$ eine notwendige Folge von (I) und (II) sind.

Um nunmehr auch die Normierung von m und k sowie die Funktion C_{k+1}^{k} zu ermitteln, ziehen wir die Gleichung (III) des vorigen Paragraphen heran. Es genügt jedoch, allein die z-Komponente

$$\boldsymbol{A}_x\boldsymbol{A}_y - \boldsymbol{A}_y\boldsymbol{A}_x = \frac{h}{2\pi i}\,\frac{2}{m_0 Z^2 e^4}\,\boldsymbol{E}\boldsymbol{P}_z \qquad (62)$$

heranzuziehen. Bildet man nämlich den Ausdruck

$$\boldsymbol{P}_y(\boldsymbol{A}_x\boldsymbol{A}_y - \boldsymbol{A}_y\boldsymbol{A}_x) - (\boldsymbol{A}_x\boldsymbol{A}_y - \boldsymbol{A}_y\boldsymbol{A}_x)\boldsymbol{P}_y = \frac{h}{2\pi i}\,\frac{2}{m_0 Z^2 e^4}\,\boldsymbol{E}(\boldsymbol{P}_y\boldsymbol{P}_z - \boldsymbol{P}_z\boldsymbol{P}_y),$$

[1]) Quantenmechanik II, Kap. 4, § 1. Vgl. auch die Ausführungen über den Zeemaneffekt in Kap. 4, § 2.

so erhält man mit Benutzung von (I) und (II) eine Gleichung, die mit der x-Komponente von (III) übereinstimmt. Ebenso ist auch die y-Komponente von (III) eine Folge der z-Komponente dieser Vektorgleichung und der Gleichungen (I) und (II).

Bilden wir nun das am Platz k, m der Diagonalreihe stehende Element der Gleichung (62), so erhalten wir gemäß (58) und (59) für die linke Seite zunächst

$$\begin{aligned}(\mathfrak{A}_x\mathfrak{A}_y-\mathfrak{A}_y\mathfrak{A}_x)^{k,m}_{k,m} &= 2i\left\{\left|A_x{}^{k,m}_{k+1,m-1}\right|^2-\left|A_x{}^{k,m}_{k+1,m+1}\right|^2\right.\\ &\left.+\left|A_x{}^{k,m}_{k-1,m-1}\right|^2-\left|A_x{}^{k,m}_{k-1,m+1}\right|^2\right\}\\ &= im\left\{-(2k+3)\,C^{k+1}_{k}+(2k-1)\,C^{k}_{k-1}\right\}.\end{aligned}$$

Berücksichtigen wir noch, daß $\mathfrak{E}$ negatives Vorzeichen hat und führen wir die Rydbergkonstante

$$R=\frac{2\pi^2e^4m_0}{h^3} \tag{63}$$

und den Wert (54) von $\mathfrak{P}_z$ ein, so ergibt demnach (62) die Bedingung

$$m\left\{-(2k+3)\,C^{k+1}_{k}+(2k-1)\,C^{k}_{k-1}\right\}=\frac{|E|}{RhZ^2}\,m. \tag{64}$$

Betrachten wir zunächst den kleinsten Wert von k, der bei gegebenem $|E|$ möglich ist. Für diesen fällt offenbar der Beitrag des Überganges $k\longrightarrow k-1$ auf der linken Seite fort, der Koeffizient von m auf der linken Seite wird daher sicher nicht positiv, während der Koeffizient von m auf der rechten Seite positiv ist. Die Gleichung (64) ist daher für den Minimalwert von k nur erfüllbar, wenn $m=0$ ist. Das bedeutet aber nach (54), daß jener Minimalwert von k selbst verschwindet, da ja sonst m noch anderer Werte fähig ist. Es sind demnach k und m notwendig ganzzahlig und wir können für k die Werte ansetzen

$$k=0,\ 1,\ 2,\ \ldots\ n^*, \tag{65}$$

wenn die ganze Zahl n^* den Maximalwert von k bedeutet, der bei gegebenem $|E|$ erreicht wird.

Nunmehr folgt aus (64)

$$(2k-1)\,C^{k}_{k-1}-(2k+3)\,C^{k+1}_{k}=\frac{|E|}{RhZ^2}\ \text{für}\ k=1,\ \ldots\ n^* \tag{64'}$$

und es ist dabei überdies

$$C^{n^*+1}_{n^*}=0 \tag{64''}$$

zu setzen, da für $k = n^*$ der Beitrag des Überganges $k+1 \longrightarrow k$ (zweites Glied) offenbar fortfällt. Man kann, beginnend mit $k = n^*$ und indem man k schrittweise abnehmen läßt, die Werte von

$$C^{n^*}_{n^*-1}, \quad C^{n^*-1}_{n^*-2}, \quad \ldots \; C^1_0$$

sukzessive aus (64') berechnen. Das Ergebnis läßt sich in die Formel zusammenfassen

$$C^{k+1}_k = \frac{|E|}{RhZ^2} \frac{n^*(n^*+2) - k(k+2)}{(2k+1)(2k+3)} = \frac{|E|}{RhZ^2} \frac{(n^*-k)(n^*+k+2)}{(2k+1)(2k+3)}, \tag{66}$$

aus welcher mittels Ersetzen von k durch $k-1$ noch folgt

$$C^k_{k-1} = \frac{|E|}{RhZ^2} \frac{n^*(n^*+2) - (k-1)(k+1)}{(2k-1)(2k+1)} = \frac{|E|}{RhZ^2} \frac{(n^*-k+1)(n^*+k+1)}{(2k-1)(2k+1)}. \tag{66'}$$

Man bestätigt mittels dieser Formeln unmittelbar, daß die Relationen (64'), (64") erfüllt sind.

Um endlich auch den Energiewert selbst zu ermitteln, benutzen wir noch die letzte Gleichung (IV). Zunächst berechnen wir den Wert von $\mathfrak{A}^2$ an der Stelle k, m der Diagonalreihe. Mit Rücksicht auf (59) und (60) erhält man

$$\begin{aligned}(\mathfrak{A}^2)^{k,m}_{k,m} &= 2\left|A_x{}^{k,m}_{k+1,m+1}\right|^2 + 2\left|A_x{}^{k,m}_{k+1,m-1}\right|^2 + \left|A_z{}^{k,m}_{k+1,m}\right|^2 \\ &\quad + 2\left|A_x{}^{k,m}_{k-1,m+1}\right|^2 + 2\left|A_x{}^{k,m}_{k-1,m-1}\right|^2 + \left|A_z{}^{k,m}_{k-1,m}\right|^2 \\ &= (k+1)(2k+3)\,C^{k+1}_k + k(2k-1)\,C^k_{k-1}\end{aligned}$$

und nach Einsetzen von (66), (66'):

$$(\mathfrak{A}^2)^{k,m}_{k,m} = \frac{|E|}{RhZ^2}\left[n^{*2} + 2n^* - k(k+1)\right]. \tag{67}$$

Dieser Ausdruck für $\mathfrak{A}^2$ und der Ausdruck (57) für $\mathfrak{B}^2$ sind nun in (IV) einzusetzen. Es ergibt sich

$$1 = \frac{|E|}{RhZ^2}(n^{*2} + 2n^* + 1) = \frac{|E|}{RhZ^2}(n^*+1)^2,$$

also

$$|E| = \frac{RhZ^2}{(n^*+1)^2} = \frac{RhZ^2}{n^2} \tag{68}$$

($n = n^* + 1$ gesetzt) wie in § 2 angegeben wurde. Hiermit ist gezeigt, daß die Balmerterme aus der neuen Quantenmechanik richtig resultieren und daß dem n-quantigen Zustand in der neuen Theorie das Gewicht n^2 zukommt.

b) $\mathfrak{A}_z$ und $\mathfrak{P}_z$ sind Diagonalmatrizen (Starkeffekt). Wirkt in der z-Richtung ein homogenes elektrisches Feld der Stärke F, so ist der zeitliche Mittelwert der Störungsenergie gemäß (53) gegeben durch

$$E_1 = \frac{3}{2} eF\bar{z} = \frac{3}{2} eF \frac{Ze^2}{2|E|} \mathfrak{A}_z. \tag{69}$$

Wir bedürfen daher in diesem Falle einer Lösung der Gleichungen (I) bis (IV), bei der $\mathfrak{A}_z$ eine Diagonalmatrix ist. Wenn wir außerdem die Bedingung stellen, daß auch $\mathfrak{P}_z$ eine Diagonalmatrix sein soll, so bedeutet dies physikalisch, daß wir die Entartung der säkularen Störung des Starkeffektes durch ein zusätzliches schwaches, zum elektrischen Felde paralleles Magnetfeld aufgehoben denken.

Wir wollen uns hier damit begnügen, das Resultat anzugeben, ohne die Rechnungen im einzelnen durchzuführen und unter Verzicht auf den Nachweis, daß die angegebene Lösung der Gleichungen (I) bis (IV) die einzige ist, die der gestellten Forderung, daß $\mathfrak{A}_z$ und $\mathfrak{P}_z$ Diagonalmatrizen sein sollen, genügt. Die Zustände, die zu einem bestimmten, durch (68) gegebenen Wert der ungestörten Energie gehören, sind zu klassifizieren durch zwei Quantenzahlen s und m, von denen die eine den Wert von A_z (und der Zusatzenergie E_1) gemäß

$$A_{z\,s,m}^{s,m} = \frac{s}{n}, \quad E_1 = \frac{3}{2} eFa_1 ns \quad (0 \leqq s \leqq n^*), \tag{70}$$

$$\left(a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 Ze^2 m_0}\right),$$

die andere den Wert von $\mathfrak{P}_z$ gemäß

$$P_{z\,s,m}^{s,m} = m \frac{h}{2\pi} \tag{71}$$

bestimmt. Die Wertemannigfaltigkeit von s und m wurde bereits in § 2 durch die Relation (13*) angegeben. Die Matrizen $\mathfrak{P}_x$, $\mathfrak{P}_y$, $\mathfrak{A}_x$, $\mathfrak{A}_y$ haben nur an denjenigen Stellen von Null verschiedene Elemente, die Änderungen von s und m um ± 1 entsprechen. Ihre Werte sind gegeben durch

$$P_{y\,s',m\pm1}^{s,m} = \pm i P_{x\,s',m\pm1}^{s,m}, \quad A_{y\,s',m\pm1}^{s,m} = \pm i A_{x\,s',m\pm1}^{s,m} \tag{72}$$

$$(s' = s+1 \quad \text{oder} \quad s-1).$$

$$A_{x\,s\pm1,m\pm1}^{s,m} = +\frac{2\pi}{h}\frac{1}{n} P_{x\,s\pm1,m\pm1}^{s,m},$$

$$A_{x\,s\mp1,m\pm1}^{s,m} = -\frac{2\pi}{h}\frac{1}{n} P_{x\,s\mp1,m\pm1}^{s,m} \tag{73}$$

(in den letzten Relationen entweder stets das obere oder stets das untere Vorzeichen zu nehmen),

$$\left.\begin{aligned} \left|P_{x\,s-1,\,m-1}^{s,\,m}\right|^2 &= \left|P_{y\,s-1,\,m-1}^{s,\,m}\right|^2 \\ &= \frac{1}{16}\frac{h^2}{4\pi^2}\,[n^* + 2 - (m+s)]\,[n^* + (m+s)], \\ \left|P_{x\,s+1,\,m-1}^{s,\,m}\right|^2 &= \left|P_{y\,s+1,\,m-1}^{s,\,m}\right|^2 \\ &= \frac{1}{16}\frac{h^2}{4\pi^2}\,[n^* + 2 - (m-s)]\,[n^* + (m-s)]. \end{aligned}\right\} \tag{74}$$

Man rechnet leicht nach, daß durch den Ansatz (70) bis (74) die Gleichungen (I) bis (IV) in der Tat befriedigt sind.

c) Gekreuzte Felder. Sind die Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die Stärken des äußeren elektrischen und magnetischen Feldes, so ist der zeitliche Mittelwert der Störungsenergie bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Felder gegeben durch

$$E_1 = \frac{3}{2}\,e\,a\,(\mathfrak{E}\,\mathfrak{A}) + \frac{e}{2\,m_0\,c}\,(\mathfrak{H}\,\mathfrak{P}), \tag{75}$$

worin die Größe a, welche in der bisherigen Theorie die Halbachse der Keplerellipse darstellte, nunmehr einfach als Abkürzung für

$$a = \frac{Z\,e^2}{2\,|E|} \tag{76}$$

aufzufassen ist. Führt man die Vektoren $\mathfrak{v}_F$ und $\mathfrak{v}_H$ ein, die zu $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$ parallel sind und deren Betrag den säkulären Frequenzen gleich ist, die eines der beiden äußeren homogenen Felder für sich allein hervorrufen würde, so daß gilt [vgl. (9) und (10)]

$$\mathfrak{v}_H = \frac{e\,\mathfrak{H}}{4\pi\,m_0\,c}, \quad \mathfrak{v}_F = \frac{3}{4\pi}\sqrt{\frac{a}{Z\,m_0}}\,\mathfrak{E} = \frac{3}{4\pi}\,\frac{e\,\mathfrak{E}}{\sqrt{2\,m_0\,|E|}}, \tag{77}$$

so kann man (75) auch schreiben

$$E_1 = \sqrt{\frac{Z^2\,R\,h}{|E|}}\,(\mathfrak{A}\,\mathfrak{v}_F)\,h + 2\pi\,(\mathfrak{P}\,\mathfrak{v}_H). \tag{75a}$$

Nun ist es zweckmäßig [1]), die Vektormatrizen $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_2$ einzuführen, die definiert sind durch

$$\left.\begin{aligned} 2\,\mathfrak{J}_1 &= \frac{2\pi}{h}\,\mathfrak{P} + \sqrt{\frac{Z^2\,R\,h}{|E|}}\,\mathfrak{A}, \\ 2\,\mathfrak{J}_2 &= \frac{2\pi}{h}\,\mathfrak{P} - \sqrt{\frac{Z^2\,R\,h}{|E|}}\,\mathfrak{A}, \end{aligned}\right\} \tag{78}$$

[1]) Man vgl. zum folgenden die in § 2, S. 341, Fußnote [2]) und [3]) zitierten Arbeiten von Klein und Lenz.

so daß gilt

$$\frac{2\pi}{h}\mathfrak{P} = \mathfrak{J}_1 + \mathfrak{J}_2, \quad \sqrt{\frac{Z^2 R h}{|E|}}\mathfrak{A} = \mathfrak{J}_1 - \mathfrak{J}_2; \tag{78a}$$

ferner die beiden Vektoren

$$\mathfrak{o}_1 = \mathfrak{o}_H + \mathfrak{o}_F, \quad \mathfrak{o}_2 = \mathfrak{o}_H - \mathfrak{o}_F, \tag{79}$$

deren absolute Beträge in § 2 mit ω_1 und ω_2 bezeichnet wurden [vgl. Gl. (18)]. Die Störungsenergie (75a) schreibt sich dann einfach

$$E_1 = (\mathfrak{J}_1 \mathfrak{o}_1) h + (\mathfrak{J}_2 \mathfrak{o}_2) h. \tag{80}$$

In den Gleichungen (I) bis (IV) führen wir nun ebenfalls statt $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{P}$ gemäß (78a) die neuen Vektormatrizen $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_2$ ein. Man erhält dann nach einfacher Rechnung folgende Relationen:

$$I_{1x} I_{2x} = I_{2x} I_{1x} \ldots, \quad I_{1x} I_{2y} = I_{2y} I_{1x}, \quad I_{2x} I_{1y} = I_{1y} I_{2x}, \ldots \tag{81}$$

$$[\mathfrak{J}_1 \mathfrak{J}_1] = i\mathfrak{J}_1, \quad [\mathfrak{J}_2 \mathfrak{J}_2] = i\mathfrak{J}_2, \tag{82}$$

$$\mathfrak{J}_1^2 = \mathfrak{J}_2^2 = {}^1/_4\left(\frac{R h Z^2}{|E|} - 1\right) = {}^1/_4(n^2 - 1) = \frac{n^*}{2}\left(\frac{n^*}{2} + 1\right). \tag{83}$$

Die Relationen (81) besagen, daß jede Komponente von $\mathfrak{J}_1$ mit jeder beliebigen Komponente von $\mathfrak{J}_2$ vertauschbar ist, die Relationen (82) sind ganz analog gebaut wie die Gleichungen (I); in (83) wurden am Schlusse die Energiewerte (68) herangezogen.

Gemäß (80) ist der Fall der gekreuzten Felder dadurch charakterisiert, daß $(\mathfrak{J}_1 \mathfrak{o}_1)$ und $(\mathfrak{J}_2 \mathfrak{o}_2)$, oder, was dasselbe ist, die Komponenten von $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_2$ parallel zu $\mathfrak{o}_1$ und $\mathfrak{o}_2$, die wir mit $\mathfrak{J}_{1\parallel}$ und $\mathfrak{J}_{2\parallel}$ bezeichnen wollen, Diagonalmatrizen sind. Die Auflösung der Gleichungen (82) erfolgt in diesem Falle völlig analog der Auflösung der Gleichungen (I), wenn in diesen P^2 und P_z als Diagonalmatrix angenommen werden. An Stelle von k tritt hier $\frac{n^*}{2}$, an Stelle von m bei Anschluß an die Bezeichnungen von § 2, Gleichung (15) und (16), die Zahlen $\frac{n^*}{2} - n_1$ und $\frac{n^*}{2} - n_2$, die von $-\frac{n^*}{2}$ bis $+\frac{n^*}{2}$ laufen können. Man hat demnach

$$\left.\begin{aligned} &(\mathfrak{J}_{1\parallel})^{n_1}_{n_1} = \frac{n^*}{2} - n_1, \ (\mathfrak{J}_{2\parallel})^{n_2}_{n_2} = \frac{n^*}{2} - n_2, \ 0 \leq n_1 \leq n^*, \ 0 \leq n_2 \leq n^*, \\ &E_1 = \left(\frac{n^*}{2} - n_1\right)\omega_1 h + \left(\frac{n^*}{2} - n_2\right)\omega_2 h \\ &\qquad (\omega_1 = |\mathfrak{o}_1|, \quad \omega_2 = |\mathfrak{o}_2|). \end{aligned}\right\} \tag{84}$$

Die Projektionen $\mathfrak{J}_{1\perp}$ bzw. $\mathfrak{J}_{2\perp}$ in die Ebenen senkrecht zur Richtung von $\mathfrak{o}_1$ bzw. $\mathfrak{o}_2$ führen zirkulare Schwingungen aus und werden daher durch Matrizen dargestellt, die zu den durch (5c) beschriebenen Matrizen für $\boldsymbol{P}_x$ und $\boldsymbol{P}_y$ analog sind (man ersetze k durch $\frac{n^*}{2}$ und m durch $\frac{n^*}{2} - n_1$ bzw. $\frac{n^*}{2} - n_2$; $\mathfrak{J}_\perp^2$ entspricht der Summe von P_x^2 und P_y^2):

$$\left.\begin{aligned} \left|\mathfrak{J}_{1\perp}{}^{n_1}_{n_1+1}\right|^2 &= {}^1/_2\,(n_1+1)\,(n^*-n_1), \\ \left|\mathfrak{J}_{2\perp}{}^{n_2}_{n_2+1}\right|^2 &= {}^1/_2\,(n_2+1)\,(n^*-n_2). \end{aligned}\right\} \tag{85}$$

Hierdurch sind die Gleichungen (81) und (82) erfüllt, und da analog zu (57)

$$(\mathfrak{J}_1^2)^{n_1}_{n_1} = (\mathfrak{J}_2^2)^{n_2}_{n_2} = \frac{n^*}{2}\left(\frac{n^*}{2}+1\right)$$

gilt, ist auch (83) mit den Energiewerten (68) befriedigt.

Hiermit sind alle in § 2 angeführten Resultate aus der neuen Mechanik hergeleitet.

§ 6. Zur Frage der Beziehung des Wasserstoffspektrums zu den Spektren der Alkalien.

Bereits in § 2 wurde erwähnt, daß die zur Deutung der anomalen Zeemaneffekte noch erforderlichen Modifikationen der Grundlagen der neuen Quantenmechanik sich möglicherweise bereits bei Atomen mit einem einzigen Elektron bemerkbar machen könnten; insbesondere ist das Ergebnis, daß der Normalzustand eines solchen Atoms unmagnetisch sein sollte, wohl noch nicht als endgültig zu betrachten. Ein spezieller Vorschlag, um dem anomalen Zeemaneffekt Rechnung zu tragen, ist kürzlich von Goudsmit und Uhlenbeck[1]) vorgebracht worden. Gemäß diesem wird das Elektron nicht mehr als eine Punktladung angesehen, sondern es wird ihm eine ausgezeichnete Achse, Drehimpuls und (doppelt anomaler) Magnetismus zugesprochen. Ob diese Annahme ausreicht, um im Verein mit der neuen Quantenmechanik alle Erfahrungsresultate zu erklären, dürfte sich erst entscheiden lassen, wenn auch die Berechnung der relativistischen Feinstruktur auf Grund der neuen Mechanik durchgeführt ist. Diese blieb vorläufig noch außer Betracht, da die hierzu erforderliche Berechnung des zeitlichen Mittelwertes $\overline{\frac{1}{r^2}}$ uns noch nicht gelungen ist.

[1]) Naturwissensch. **13**, 953, 1925.

Unabhängig von speziellen Modellvorstellungen ist es jedoch naheliegend, zu fragen, ob nicht das Wasserstoffspektrum (einschließlich Feinstruktur und Beeinflussung durch äußere Felder) aufgefaßt werden kann als Grenzfall der Alkalispektren bzw. Röntgenspektren bei verschwindender Zentralkraft des Atomrestes auf das Leuchtelektron bzw. bei verschwindenden Abschirmungszahlen [so daß Niveaus, die ein Abschirmungsdublett bilden, zusammenfallen][1]). In diesem Falle würde sich die Feinstruktur der Balmerlinien von der aus der bisherigen Theorie folgenden zwar nicht durch die Lage der Energieniveaus und der Linienkomponenten, wohl aber durch ihre Intensitäten unterscheiden, indem nunmehr an Stelle der Auswahlregel $\Delta k = \pm 1$ die Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ treten würde, die das Auftreten von Komponenten zuläßt, die nach der bisherigen Theorie ausgeschlossen waren. Goudsmit und Uhlenbeck[1]) konnten zeigen, daß die Beobachtungsresultate eine solche Abänderung der Auswahlregel als wahrscheinlich erscheinen lassen. Zugleich weisen sie aber darauf hin, daß der Durchführung der Analogie zwischen Wasserstoff- und Alkalispektrum die Schwierigkeit entgegensteht, daß der Zeemaneffekt in (relativ zur Feinstruktur) schwachen Magnetfeldern bei den Spektren von Atomen mit einem einzigen Elektron nach den vorliegenden Beobachtungen keineswegs alkaliähnlich zu sein scheint.

Obwohl somit die Frage, wieweit sich die in Rede stehende Beziehung zwischen Wasserstoff- und Alkalispektren durchführen läßt, noch nicht als geklärt angesehen werden kann, dürfte es doch gerechtfertigt sein, sich wenigstens in allen Fällen, wo von der relativistischen (bzw. Dublett-) Feinstruktur abgesehen werden kann, von dieser Analogie leiten zu lassen. Dies führt dazu, in Magnetfeldern, in denen die Zeemanaufspaltung groß ist gegenüber dem Abstand der Feinstrukturkomponenten, die magnetischen Energieniveaus in den Spektren der Atome mit einem einzigen Elektron ihrer Anzahl und Lage nach als mit den Paschen-Backtermen der Alkalien übereinstimmend anzunehmen. Es müßten dann in einem äußeren Kraftfeld dem Wasserstoffatom doppelt so viele Zustände zukommen, als im vorigen Paragraphen aus der jetzigen Grundlage der neuen Quantenmechanik abgeleitet wurde (d. h. $2n^2$-Zustände an Stelle von n^2). In einem äußeren Magnetfeld müßten zu jedem Werte der Quantenzahl m (die zwischen $-n^*$ und $+n^*$ liegt), die beiden mag-

[1]) S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, Physica **5**, 266, 1925. Ähnliche Überlegungen wurden mir bereits vor längerer Zeit von Herrn A. Landé brieflich mitgeteilt.

netischen Energiewerte $(m \pm 1)\ o_H h$ (o_H = Larmorfrequenz) gehören, ebenso müßte in gekreuzten Feldern jeder durch n^*, n_1, n_2 charakterisierte Zustand sich noch in zwei Zustände aufspalten, deren Energiewerte sich von den durch (84) dargestellten um $\pm o_H h$ unterscheiden. Nach dem Korrespondenzprinzip treten dann hier nur solche Übergänge auf, bei denen das Vorzeichen des Zusatzgliedes $\pm o_H h$ unverändert bleibt.

Eine Möglichkeit, um zwischen der im vorigen Paragraphen abgeleiteten Termmannigfaltigkeit, bei welcher der Normalzustand des H-Atoms unmagnetisch ist, und der hier in Analogie zu den Paschen-Backtermen der Alkalien ins Auge gefaßten, bei der dem Normalzustand des H-Atoms im Magnetfeld die Energiewerte $\pm o_H h$ zukommen, zu unterscheiden, würden Ablenkungsversuche mit H-Atomstrahlen im inhomogenen Magnetfeld nach Stern und Gerlach darbieten.

Eine neue Methode zur Messung der Elementarstrahlen.

Von **H. Greinacher** in Bern.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 19. Februar 1926.)

Für die Untersuchung der Elementarstrahlen besonders wichtig sind die elektrischen Zählmethoden. Diese ermöglichen nicht nur eine bequeme und sichere Beobachtung, sondern auch unmittelbar eine objektive photographische Registrierung. Die durch einen einzelnen Elementarstrahl, z. B. ein α-Teilchen hervorgerufene Ionisierung ist allerdings zu gering, um den Effekt mühelos beobachten zu können. Erst der von Rutherford und Geiger[1]) angewandte Kunstgriff, die Primärionisierung eines Teilchens durch Stoßionisation zu vergrößern, führte zu einem brauchbaren Meßverfahren. In der von Geiger[2]) eingeführten Methode des Spitzenzählers hat sie endlich ihre einfachste und am meisten verwendete Gestalt angenommen. Neuerdings ist es auch gelungen[3]), die Spitzenentladungen noch weiter durch Elektronenröhren zu verstärken, so daß es möglich ist, Elementarstrahlen und sogar Einzelionen bequem akustisch und galvanometrisch zu beobachten. So elegant nun auch diese Zählmethoden sind — läßt sich doch die Geigersche Spitzenmethode mit den einfachsten Hilfsmitteln zu Demonstrationszwecken benutzen[4]) —, so haben sich doch stets Bedenken gegen die quantitative Zuverlässigkeit erhoben. Selbst in einer neuesten Arbeit wird dieser Punkt von Bothe und Geiger[5]) wieder berührt. Es sind die sogenannten „natürlichen Stromstöße" (natural disturbances), welche die Interpretation der Zählungen gelegentlich erschweren. Der großen Bedeutung dieser Methoden entsprechend sind ihre Grundlagen daher Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen. Dabei handelte es sich im speziellen um die Fragen, ob und unter welchen Umständen jedes Teilchen eine Spitzenentladung auslöst und inwieweit Stromstöße auch ohne Strahlen eintreten können.

Es ist klar, daß eine Methode, welche diese Fragen ganz umgeht, prinzipiell vorzuziehen wäre. Ich hatte mir daher die Aufgabe gestellt, die Verwendung selbständiger Entladungen zur Verstärkung der Strom-

---

[1]) E. Rutherford und H. Geiger, Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 141, 1908; Phys. ZS. **10**, 1, 1909.

[2]) H. Geiger, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534, 1913; Phys. ZS. **14**, 1129, 1913.

[3]) H. Greinacher, ZS. f. Phys. **23**, 361, 1924.

[4]) Th. Wulf, Phys. ZS. **26**, 382, 1925.

[5]) W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925.

stöße zu vermeiden und eine von den umstrittenen Zufälligkeiten freie Methode zu schaffen. Im folgenden sei nun mitgeteilt, wie es gelang, α-Teilchen durch reine Elektronenröhrenverstärkung akustisch und galvanometrisch registrierbar zu machen.

Versuchsanordnung und Funktionsweise.

In Fig. 1 sei gleich die definitive Versuchsanordnung wiedergegeben. Die Ionisierungs- bzw. Zählkammer Z, die im Prinzip beliebige Gestalt haben kann, ist einerseits mit dem Gitter einer Verstärkerröhre L_1, andererseits durch den Draht D mit einer Spannungsquelle verbunden. Als solche diente entweder ein geladener 2-Mikrofaradkondensator C_1 oder eine Hochspannungsbatterie. Im einfachsten Falle war D einfach unter Zwischenschaltung eines Sicherungswiderstandes mit der Anodenbatterie von 80 Volt (Punkt A) verbunden. Die vom radioaktiven Präparat P ausgehenden in Z eintretenden α-Teilchen rufen am Gitter der Röhre L_1 momentane Ladungsänderungen hervor. Die hieraus resultierenden Stromstöße sind indessen am Milliamperemeter G_2, das nur zur Kontrolle des Anodenstroms dient, nicht wahrnehmbar. Es folgt daher eine Niederfrequenzverstärkung mit zwei Lampen L_2 und L_3, deren maximale Verstärkung durch das Gitterpotentiometer W_3 einreguliert wird. Schließlich erfolgt noch eine letzte Verstärkung durch die Lampe L_4, die in Audionschaltung verwendet wird. T ist ein Seibtscher Niederfrequenztransformator, C_2 ein kleiner Luftkondensator von geringer Kapazität. An die Punkte A und B waren die Empfangsapparate, gewöhnlich gleichzeitig Galvanometeranordnung und Telephon, angeschlossen. Für ausschließlich akustische Beobachtungen und Demonstrationen war an AB einfach ein hochohmiges Telephon bzw. ein Lautsprecher angeschaltet. In diesem Falle konnte L_4 ebensogut in Niederfrequenzschaltung benutzt werden. Die Umstellung darauf war

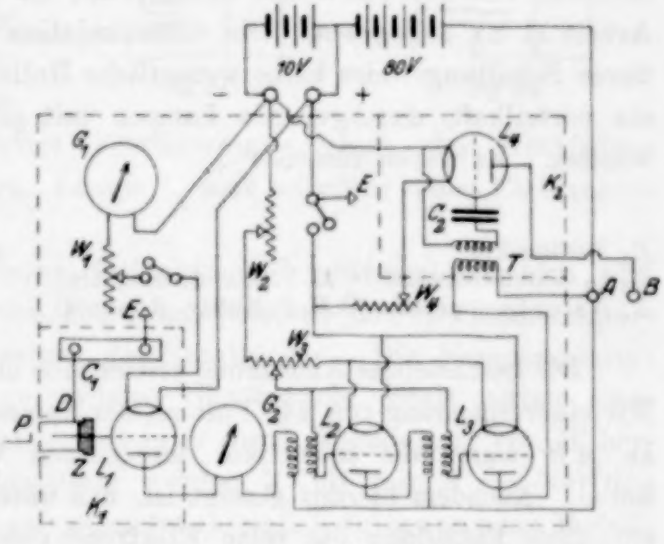


Fig. 1.

sofort durch Kurzschließen der Belegungen von C_2 herzustellen. Um Störungen zu vermeiden (Entstehen von Schwingungen und Induktion durch benachbarte Wechselstromleitungen), war das Ganze (soweit als durch die gestrichelte Linie angedeutet ist) in einer großen Metallwanne aufgestellt. Außerdem waren L_1 und L_4 noch besonders in Metallkasten K_1 und K_2 gesetzt. Blech und Kasten waren unter sich und mit den Punkten E sorgfältig verbunden. Eine Erdverbindung erwies sich indessen als unnötig. Im übrigen ist nach bekanntem Verfahren für alle vier Lampen dieselbe Anodenbatterie verwendet.

Nicht unwichtig war die Wahl der Verstärkerlampen. L_1 und L_4 müssen gute Gitterisolation besitzen. Wie man die Eignung der Lampen in dieser Hinsicht rasch und sicher prüft, ist bereits in meiner früheren Arbeit (l. c.) angegeben. Die Gitterisolation von L_2 und L_3 spielt bei deren Schaltungsweise keine wesentliche Rolle. Indessen erwies es sich als vorteilhaft, durchgehends Lampen mit präparierten Fäden zu verwenden. Es waren zumeist:

	Anodenstrom bei 80 Volt	Heizstrom
L_1 Radiomikro	etwa 1,6 mA	0,050 Amp.
L_2 L_3 Valvo-Oekonom (C. H. F. Müller, Hamburg)	„ 1,5 „	0,060 „
L_4 Valvo-Lautsprecher (C. H. F. Müller, Hamburg)	„ 4 „	0,3 „

Die beschriebene Anordnung erwies sich als außerordentlich wirksam. Mit einer Spannung von 240 Volt an der Kammer Z und mit Lautsprecher an AB waren die α-Partikel im ganzen Versuchsraum deutlich zu hören. Nachdem hiermit gezeigt ist, daß unter Ausschaltung jeder selbständigen Entladung die reine Elektronenverstärkung zum Ziele führt, dürfte es an Versuchen, weitere Schaltungsmodifikationen zu finden, nicht fehlen. Es liegt nahe, etwa Rückkopplungs- bzw. Reflexschaltungen zu versuchen. Mit Erfolg ist hier im Laboratorium die frühere, kombinierte Methode (Geigersche Spitzenzählung + Elektronenverstärkung) mit einer Elektronenröhre und Gitterrückkopplung realisiert worden. Allein bei der reinen Elektronenverstärkung haben sich Schwierigkeiten wegen der Neigung der Apparatur zum Schwingen gezeigt.

Die oben beschriebene Anordnung ist so empfindlich, daß schon die auf die Telephonmembran (insbesondere des Lautverstärkers) von außen auftreffenden Schallwellen das System zum Klingen und eventuell zum Schwingen bringen. Demgemäß müssen auch alle mechanischen Erschütterungen der Apparatur vermieden werden. Häufig gelingt es, den einmal ins Tönen geratenen Lautsprecher durch Hineinhalten der Hand in den Schalltrichter zum Schweigen zu bringen. Es bleibt dann noch

ein gleichmäßiges Rauschen übrig, das sich auf keine Weise beseitigen läßt und nichts mit dem Telephon zu tun hat, vielmehr aus der Lampe L_1 stammt. Dieses akustische Phänomen, welches ja auch bei allen hochempfindlichen drahtlosen Empfangsanlagen so bekannt ist, dürfte seine Deutung in den statistischen Schwankungen des Elektronenstromes in L_1 haben. Es liegt nahe, dieses „Elektronenrauschen" einfach als akustische Demonstration des sogenannten Schroteffektes (Schottky) aufzufassen. Es gibt auch Lampen, welche ein Rauschen geben, das mehr oder weniger mit Knallen untermischt ist, eine Eigenschaft, welche naturgemäß die Beobachtung der α-Impulse stört. Möglicherweise, daß solche natürliche Stromstöße durch ruckartige Zerstäubungsvorgänge des Glühfadens (Spratzen) zustande kommen. Lampe L_1 muß jedenfalls reines Elektronenrauschen zeigen.

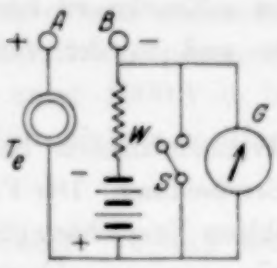


Fig. 2a.

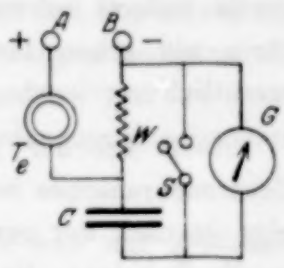


Fig. 2b.

Für die galvanometrische Beobachtung der Elementarstrahlen sind zwei Methoden benutzt worden, eine Kompensations- und eine Kondensatormethode. Fig. 2a und b zeigen die Schaltungen. Die Kompensationsschaltung, Fig. 2a, ist ohne weiteres verständlich. Statt mittels eines Potentiometers wird Stromlosigkeit in G durch Regulierung von W herbeigeführt. Für die Hilfsbatterie wurden 2 Volt mit $W = 500$ Ohm genommen, falls ein Saitengalvanometer (kleines Edelmannsches Modell) eingeschaltet war, hingegen 20 Volt mit $W = 5000$ Ohm bei Verwendung eines weniger empfindlichen Zeigergalvanometers (Hartmann & Braun, Empf. $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ Amp./mm). Bei der Kondensatorschaltung Fig. 2b betrug C 2 μF und W 1000 bis 10000 Ohm. Hier war keine Kompensation notwendig und die Empfindlichkeit leicht beliebig durch Wahl von W regulierbar. Indessen erzielte man mit der Kompensationsschaltung im allgemeinen die größeren Ausschläge. Das Saiten- und das Zeigergalvanometer waren aber für beide Schaltungen anwendbar. Anordnung Fig. 2b ist im übrigen nur möglich, weil die Audionröhre L_4 zeitlich unsymmetrisch verlaufende Stromstöße gibt. Bei jedem Registrierstoß steigt das negative Gitter-(Ruhe-) Potential von L_4 plötzlich um einen bestimmten Wert, der dann viel langsamer wieder auf seinen Normalwert heruntersinkt. Ebenso verläuft nun auch der Ladungsstrom im Kondensator C, sodaß in G ruckweise Ausschläge nach einer Seite erfolgen.

Im übrigen ist es für beide Schaltungen wesentlich, daß L_4 in Audion-, d. h. Gleichrichterschaltung angeordnet ist. Bei Kurzschließen von C_2 (Fig. 1) registriert das Galvanometer nicht. Hingegen sind prinzipiell die Niederfrequenzverstärker $L_2 L_3$ nicht notwendig. Sie sollen nur eine hinreichende Zwischenverstärkung vermitteln. Die sukzessive Verstärkung der aufeinanderfolgenden Lampen ließ sich im übrigen leicht feststellen. Wurde das Telephon in den Anodenstrom von L_2 eingeschaltet, so waren bereits äußerst schwache α-Knacke zu hören, im Anodenstrom von L_3 waren sie schon lauter und in der definitiven Schaltung nochmals wesentlich verstärkt.

Auch bei der galvanometrischen Beobachtungsmethode tritt das Elektronenrauschen in Erscheinung. Der Faden des Saitengalvanometers zeigt, je nach der gewählten Versuchsempfindlichkeit, kleine Zuckungen um die Ruhelage, die bis zu einer schlotternden Bewegung im Bereich vieler Skalenteile anwachsen können. Aber auch beim Zeigerinstrument waren die Mittelwertsschwankungen noch deutlich zu erkennen. Es läßt sich aber die Empfindlichkeit leicht so wählen, daß selbst am Fadengalvanometer die Schwankungen weniger als einen Skalenteil betragen, während gleichzeitig die Registrierstöße beträchtlich sind. Störender ist es, wenn das System, etwa durch mechanische Erschütterung, in Schwingung versetzt wird, was am Galvanometer bedrohliche Ausschläge hervorruft. Es wurde daher der Kurzschlußschlüssel S stets erst geöffnet, wenn das Telephon Te nicht tönte. Die fortwährende Kontrolle durch den Hörer ist auch darum zu empfehlen, weil einem so das gelegentliche Übersehen eines Ausschlags zum Bewußtsein gebracht wird.

Versuche und Beobachtungen.

Gleichzeitige Beobachtung nach der neuen und der Geigerschen Methode. Als Ionisierungsgefäß wurde vorerst eine Geigersche Spitzenzählkammer verwendet. Die Nähnadel war, wie üblich, präpariert, so daß bei Anlegen einer Spannung von etwa 1600 Volt Spitzenentladungen durch α- und β-Strahlen ausgelöst wurden. Ein α-Impuls war dann so stark, daß der Anodenstrom von L_4 ganz abgedrosselt wurde und das Gitterpotential der Lampe erst nach längerer Zeit seinen Normalwert wieder annahm. Um eine fortlaufende akustische Beobachtung zu ermöglichen, wurde L_4 daher in Niederfrequenzschaltung benutzt (Kurzschließen von C_2). Der Kondensator C_1 wurde nun auf + 1700 Volt geladen. Ein vor die Zählkammer gestelltes Poloniumpräparat gab dann Knalle von

einer solchen Intensität, daß man das Telephon kaum am Ohre behalten konnte. Man ließ nun die Spannung von C_1 allmählich sinken. In bekannter Weise nahm schließlich die Frequenz der Spitzenentladung ab, bis diese dann bei etwa 1500 Volt ganz aussetzte. Gleichzeitig traten aber jetzt die wesentlich schwächeren α-Knalle der reinen Elektronenverstärkung hervor. Kurz vor dem Aussetzen der selbständigen Spitzenentladungen konnte man sehr schön beide Knallsorten, akustisch abgestuft etwa wie Kanonen- und Flintenschüsse, wahrnehmen und also direkt feststellen, daß nicht mehr alle α-Teilchen Spitzenentladungen auslösten. Die α-Impulse waren noch weit unter 1000 Volt Spannung gut zu hören. Dabei war es dann unwesentlich, ob man positive oder negative Spannung an die Zählkammer anlegte.

Strahlenanalyse. Derselbe Versuch wurde nun mit β-Strahlen wiederholt. Man brachte ein Radiumpräparat, dessen α-Strahlen durch ein Glimmerfenster abgeblendet waren, in die Nähe der Zählkammer. Wie oben, bekam man bei 1700 Volt zunächst ein Schnellfeuer von enorm lauten Knallen. Diese setzten ebenso bei abnehmender Spannung allmählich aus. Aber unterhalb der selbständigen Entladung blieb jetzt kein Effekt zurück. Das Elektronenrauschen hörte sich mit und ohne Radiumpräparat genau gleich an. Nun ist ja auch bei der Spitzenmethode ein Intensitätsunterschied vorhanden, ein Unterschied, der bei weiterer Elektronenverstärkung ziemlich augenfällig gemacht werden kann. Indessen ist dieser bei der neuen Methode noch viel ausgeprägter, so daß man nun bei Messungen an α-Strahlen durch gleichzeitig vorhandene β-Strahlen gar nicht mehr gestört wird. Der Unterschied des Effektes für die beiden Strahlenarten dürfte etwa der Verschiedenheit im spezifischen Ionisierungsvermögen entsprechen. α-Teilchen geben aber pro 1 cm rund 600 mal mehr Ionen als β-Teilchen. Infolge dieser großen Differenz muß dann allerdings die Frage, ob die Methode auch für β-Teilchen (γ-Impulse usw.) anwendbar sein wird, noch offengelassen werden. Indessen wird der Nachweis von H-Strahlen bei ihrem wesentlich höheren Ionisierungsvermögen zunächst mehr Aussicht bieten. Würde es gelingen, einen von den α-Strahlen stark differenzierten Effekt zu erhalten, so dürfte die neue Methode für die heute im Vordergrund des Interesses stehenden H-Strahlenmessungen von Bedeutung werden.

Abhängigkeit des Effektes von der Spannung am Ionisierungsgefäß. Die beschriebene Methode charakterisiert sich im wesentlichen als eine dynamische. Denn es wird nicht ein praktisch konstanter

Ionisierungstrom nach der Art eines Röhrengalvanometers verstärkt[1]). Demzufolge nimmt der Effekt, selbst wenn man über die Sättigungsspannung hinausgeht, noch weiter zu. Es kommt hier nicht nur auf die Menge der gebildeten Ionen, sondern auch wesentlich auf den zeitlichen Verlauf an, nach welchem sie an die Gitterelektrode gelangen. Kommen die Ionen möglichst gleichzeitig an, so wird in den Niederfrequenztransformatoren eine hohe Spannung induziert und so eine große Verstärkung erzielt. Rasche Entladung der Ionen erreicht man aber durch hohe Spannung. Die Abhängigkeit der Verstärkung von der verwendeten Spannung möge durch die in Fig. 3 wiedergegebene Versuchsreihe illustriert werden. Die Messungen wurden mit einem zylindrischen Ionisierungsgefäß (Fig. 4a) ausgeführt, das als innere Elektrode einen vorn abgerundeten Metallstift besaß. Die Bestrahlung erfolgte durch die Öffnung O. Man notierte alle halben Minuten die Spannung des sich langsam entladenden Kondensators C_1 und beobachtete die in den aufeinanderfolgenden Zeitintervallen auftretenden Ausschläge am Zeigergalvanometer (Schaltung Fig. 2a). Auf den Ordinaten der Fig. 3 sind nun jeweils die in einer halben Minute beobachteten Ausschläge als Punkte markiert, während die zugehörigen Abszissen die mittlere Spannung während des betreffenden Zeitintervalls angeben. Es muß zunächst auffallen, daß die Ausschläge unter sich stark differieren. Trotzdem tritt die allmähliche Abnahme der Maximalausschläge mit der Spannung und die zunehmende Häufigkeit der kleineren Ausschläge deutlich hervor.

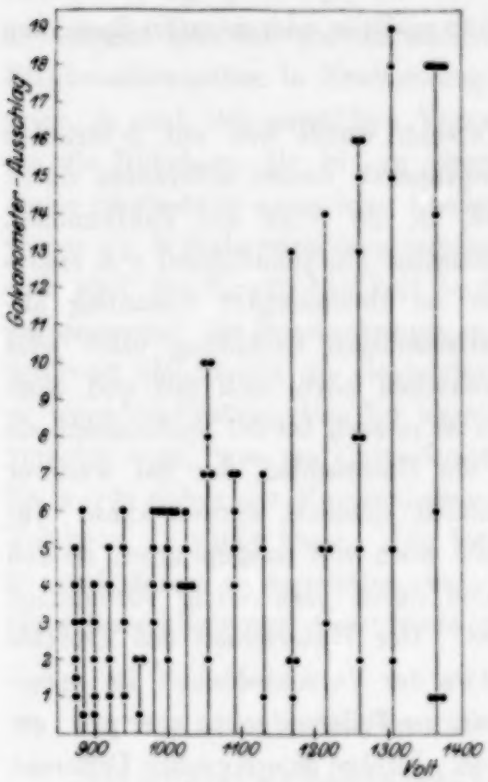


Fig. 3.

Außer der Spannung spielt auch die Strahlenrichtung bzw. der Ort der gebildeten Ionen eine Rolle. Dies ließ sich mit Gefäß Fig. 4a auf folgende Weise feststellen: Es wurde bei einer angelegten Spannung

[1]) Siehe etwa H. Greinacher, Ionen und Elektronen. Teubner, 1924.

von 160 Volt die Bestrahlung einmal durch O, einmal durch O_1 vorgenommen. Im zweiten Falle mußten die Teilchen schon nach Durchlaufen einer Wegstrecke von 1 cm auf die Elektrode auffallen. Trotzdem nun hier weniger Ionen gebildet wurden, waren die α-Teilchen doch sehr gut zu hören, während das Telephon im ersten Falle die Teilchen gar nicht mehr anzeigte.

Homogenität der Ausschläge. Natural Disturbances. Weiterhin mußte nun die Frage interessieren, ob sich nicht durch eine passende Anordnung gleichmäßige Galvanometerausschläge erzielen lassen. Zu diesem Zweck wurden Messungen mit verschiedenen Ionisierungsgefäßen ausgeführt. Bei allen war die Anordnung so getroffen, daß die Strahlen erst einen Kanal von 5 mm Länge und 0,6 mm Durchmesser passieren mußten. Die Strahlenrichtung war somit bis auf eine Winkelstreuung von $2 \cdot \frac{0{,}6}{5} \cdot 57{,}3^0 = 14^0$ festgelegt. Messungen, die mit Gefäß Fig. 4a bei verschiedenen Dicken der Stiftelektroden ausgeführt wurden,

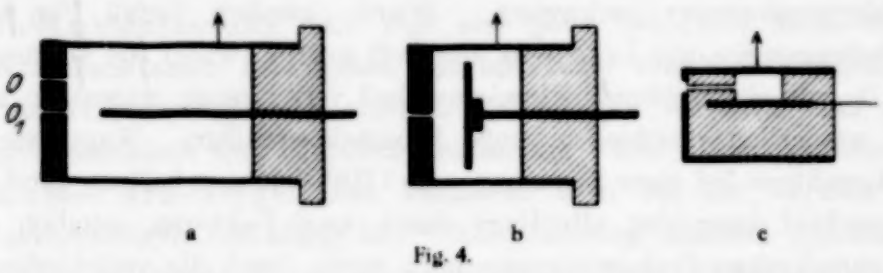


Fig. 4.

zeigten alle das schon aus Fig. 3 ersichtliche Verhalten. Dies konnte damit zusammenhängen, daß hier die Winkelstreuung infolge der starken Inhomogenität des Feldes noch stark mitsprach. Es wurde daher Anordnung Fig. 4b, bei der ein einigermaßen homogenes, den Strahlen parallel gerichtetes Feld wirkte, versucht. Allein auch hier mit negativem Erfolg. Schließlich wurden die Strahlen nach Fig. 4c senkrecht durch ein praktisch homogenes Feld geschickt. Gleichmäßigkeit der Ausschläge wurde indessen nicht erzielt, wennschon bei der verwendeten niederen Spannung die Ungleichheit nicht so groß ausfiel. Hohe Spannungen (500 Volt und mehr) konnten an Gefäß Fig. 4c überhaupt nicht angelegt werden, da sonst das Telephon auch ohne Präparat Knalle anzeigte, offenbar bewirkt durch diskontinuierliche Entladungen längs der Isolationen.

Arbeitete man indessen mit zulässiger Spannung, so wurde ohne Präparat etwa innerhalb zwei Minuten ein Impuls mittlerer Intensität beobachtet. Die Zahl der natürlichen Stromstöße war also überaus klein,

was im Hinblick auf die im übrigen starke radioaktive Verseuchung des Versuchsraums bemerkenswert war. Doch ist zu bedenken, daß ja bei vorliegender Methode tatsächlich nur α-Partikel solche Störungen bewirken konnten.

Messungen an Elementarstrahlen. Die Frage, warum bei anscheinend gut definierten Verhältnissen die α-Impulse keine konstante Größe zeigten, muß zunächst noch offengelassen werden. Die Schwankungen der Ruhelage infolge des Elektronenrauschens dürften zu einer Erklärung für diese Verschiedenheit nicht ausreichend sein. Auch darf kaum angenommen werden, daß die Ionisierung der einzelnen α-Teilchen in diesem Maße schwankt. Wie weit dieses etwa der Fall ist, könnte umgekehrt erst untersucht werden, wenn es gelingt, vollkommen reproduzierbare Verhältnisse herzustellen. Immerhin war es schon bei dem gegenwärtigen Stande der Methode möglich, einige Versuche über den Einfluß der Primärionisierung auf die Größe des Effektes anzustellen. So ließ sich z. B. eine Abhängigkeit von der Gasfüllung in der Ionisierungskammer nachweisen. Wurde nämlich Gefäß Fig. 4a abwechslungsweise mit Leuchtgas und Luft gefüllt (wobei die Öffnungen O und O_1 mit einem dünnen Aluminiumblatt verschlossen waren), so erhielt man wesentlich verschieden große Maximalausschläge. Waren sie doch für Leuchtgas bei einer Spannung von 1200 Volt nur halb so groß. Der Unterschied kann hier allerdings durch zwei Faktoren, nämlich durch das verschiedene Ionisierungsvermögen sowie durch die verschiedene Beweglichkeit der Ionen, bedingt sein.

Der reine Einfluß der Ionisierungsstärke ließ sich indessen ebenfalls feststellen. Zu diesem Zwecke wurde unter Benutzung des Gefäßes Fig. 4c das Poloniumpräparat einmal direkt vor der Öffnung, einmal in einem Abstand von $2^1/_2$ cm davor aufgestellt. Da die α-Teilchen am Ende ihrer Reichweite stärker ionisieren als am Anfang, so mußte der Effekt im zweiten Falle größer ausfallen. Man beobachtete nun während einiger Zeit die betreffenden Minimal- und Maximalausschläge am Saitengalvanometer und erhielt so folgende Zahlen:

Abstand von der Öffnung	Ausschläge
$2^1/_2$ cm	3 bis 6 Teile
$^1/_5$ „	2 „ 4 (5) Teile
wieder $2^1/_2$ „	3 „ 6 (7) Teile

Wie zu ersehen, geben die an einzelnen α-Partikeln ausgeführten Messungen eine Bestätigung dafür, daß das Ionisierungsvermögen gegen

das Ende der Reichweite hin zunimmt. Sie lassen aber andererseits das nicht unbeträchliche Differenzierungsvermögen der Methode erkennen. Demgemäß ist es auch verständlich, warum α-Teilchen, die man nicht den ganzen Ionisierungsraum durchsetzen läßt, einen kleineren Effekt geben, ja, daß ein solcher schon nicht mehr wahrnehmbar ist, bevor man das Präparat ganz in Reichweite vom Ionisierungsraum bringt. Indessen besteht keine Schwierigkeit, den Verstärkungsgrad noch weiter zu erhöhen. Hierzu wird es vor allem wichtig sein, die Kapazität des mit dem Gitter der Lampe L_1 verbundenen Systems möglichst herabzusetzen. Lampensockel und die übrigen Steckverbindungen wird man in diesem Falle am besten weglassen. Es besteht die Absicht, weitere Versuche an Hand photographischer Registrierungen auszuführen, wobei dann allerdings neben der Frage nach der zulässigen unteren Grenze der Primärionisierung (bzw. Ausdehnungsmöglichkeit der Methode auf β-Strahlen usw.) noch das Problem der Homogenisierung der Ausschläge weiter verfolgt werden muß.

Zusammenfassung. Es wird eine neue Zähl- und Meßmethode für Elementarstrahlen beschrieben, die mit Hilfe von Elektronenröhren den Primärionisierungseffekt einer α-Partikel so verstärkt, daß man ihn galvanometrisch und akustisch beobachten kann. Im Gegensatz zu dem Rutherford-Geigerschen Verfahren wird von der Verwendung jeder selbständigen Entladung bzw. Stoßionisierung Abstand genommen. Alle störenden Eventualitäten der rein selbständigen Entladung werden so aus dem elektrischen Meßverfahren ausgemerzt. Die natürlichen Störungen werden stark herabgesetzt und lassen eine eindeutige Interpretation zu. Der Effekt, den α-Teilchen ergeben, ist von einer anderen Größenordnung wie der durch β-Teilchen, so daß eine sichere Strahlenanalyse ermöglicht wird. Zum Schluß werden einige vorläufige Versuche über das Differenzierungsvermögen der Methode mitgeteilt.

Bern, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1926.

Untersuchungen an Scheiben, die im Luftstrom[1]) rotieren.

Von **Rudolf Befort** in Hannover.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1926.)

Gegenstand der Untersuchung sind die dauernden Rotationen, welche runde, quadratische oder rechteckige Scheiben, die sich leicht um ihre Symmetrieachse drehen können, nach einmaligem Anstoß in einem Luftstrom annehmen. Die Abhängigkeit der Drehgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit des Luftstromes und von Gestalt und Größe der Platten wird gemessen und die Frage erörtert, ob sich vielleicht eine Beziehung zum Rhythmus der Wirbelablösungen hinter der Platte daraus ergäbe.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß Baumblätter oder Papierstreifen, wenn sie in schräger Richtung zur Erde fallen, zugleich in drehende Bewegung geraten. Einfacher und einer experimentellen Untersuchung bequemer zugänglich ist die Erscheinung in der Form, in der sie W. König beschrieben hat[2]): „Eine Scheibe, die um ihre Symmetrieachse drehbar ist, stellt sich zwar senkrecht zum Luftstrom ein, aber angestoßen kommt sie in dauernde Drehung, ebensogut im einen wie im entgegengesetzten Sinne." Daß die gleiche Erscheinung auch ein Rayleighsches Scheibchen in der hin und her gehenden Strömung einer tönenden Luftsäule zeigt, hat F. Neesen schon 1887 beobachtet[3]). Er schreibt, „daß sich jedes leicht bewegliche Papierscheibchen in kontinuierliche Rotation innerhalb einer tönenden Luftsäule versetzen läßt; nur muß man durch einen äußeren Faktor diese Bewegung erst einleiten. Befindet sich das Scheibchen erst in Rotation, so wird diese durch die Bewegungen der schwingenden Luftsäule unterhalten". Ich berichte im folgenden über eine genauere Untersuchung dieser Erscheinung, die ich in der von W. König angegebenen Form mit dem von ihm beschriebenen Instrumentarium angestellt habe.

Die Erzeugung des Luftstromes. Ein Ventilator mit fünf Flügeln von 38 cm Durchmesser wird von einem Nebenschlußmotor von $^1/_2$ PS für 220 Volt angetrieben. Ventilator und Motor sind durch eine 45 cm lange feste Achse verbunden. Der Windkanal (siehe die Abbildung in der genannten Abhandlung von W. König) hat einen Durchmesser von 40 cm auf einer Strecke von 24 cm, verjüngt sich auf einer Strecke von 93 cm bis auf 20 cm und läuft dann noch mit 20 cm Durchmesser 19 cm weiter;

[1]) Gießener Dissertation.

[2]) W. König, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 936, 1912.

[3]) F. Neesen, Wied. Ann. **30**, 452, 1887.

hier tritt der Luftstrom als freier Strahl in die Umgebung aus. Zur Verminderung der Turbulenz waren in den konischen Teil des Kanals 93 cm lange Längswände aus Zinkblech in Form eines sechsstrahligen Sternes eingefügt. Außerdem befand sich am Anfang und Ende dieses Teiles je ein feines Drahtsieb. Für den Betrieb des Motors versuchte ich die von Barkhausen empfohlene Schaltung[1]). Sie gestattete mir bei den vorhandenen Hilfsmitteln aber nur die Erzeugung einer Luftgeschwindigkeit von 4 m/sec. Um bis zu 10 m/sec Geschwindigkeit zu gelangen, erwies sich schließlich die folgende Schaltung als die zweckmäßigste. Der Erregerkreis wurde unmittelbar an die Netzspannung von 220 Volt angelegt, der Ankerkreis unter Zwischenschaltung eines Widerstandes von zehn parallel zu schaltenden Glühlampen. Dadurch konnte bei konstanter Erregung der Feldmagnete der Ankerstrom und damit die Tourenzahl in weiten Grenzen geregelt werden. Außerdem konnte durch Vertauschen der Verbindungen für den einen oder anderen Kreis die Umdrehungsrichtung des Motors umgekehrt werden. Die so erzeugte Saugstatt Druckwirkung des Ventilators erwies sich für gewisse Versuche als wünschenswert.

Die Ausmessung des Luftfeldes. Es mußte nun zunächst untersucht werden, inwieweit der Luftstrom über dem Querschnitt der Ausströmungsöffnung konstant war. Zu diesem Zwecke wurde ein Prandtlsches Staurohr an ein Mikromanometer System Berlowitz (Hersteller Georg Rosenmüller, Dresden) angeschlossen und der Staudruck auf dem wagerechten wie dem senkrechten Durchmesser der Ausströmungsöffnung von Zentimeter zu Zentimeter gemessen. Die Sonde war an einer Vorrichtung befestigt, die gestattete, sie in wagerechter und senkrechter Richtung meßbar zu verschieben. Diese Messungen wurden unter immer erneuter Justierung des auf Stellschrauben gelagerten Windrohres gegen den Ventilator so lange fortgesetzt, bis eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Luftstromes erreicht war. Die erzielten Endwerte, von der Mitte des Luftstrahles von Zentimeter zu Zentimeter fortschreitend, sind für eine Geschwindigkeit von 3,6 m/sec in folgender Tabelle enthalten.

Stellung der Sonde	−4	−3	−2	−1	0	+1	+2	+3	+4
Wagerechter Durchmesser	75	74	74	74	75	73	73	72	71
Senkrechter „	—	73	74	75	75	75	75	73	—

[1]) H. Barkhausen, Phys. ZS. **13**, 1131, Fig. 3, 1912.

Innerhalb eines mittleren Zylinders von 7 bis 8 cm Durchmesser ist also die Geschwindigkeit des Luftstromes sehr nahe konstant; nach dem Rande des Strahles fällt sie dann schnell ab. Daß kleinere Schwankungen der Manometerablesungen durch Schwankungen der Tourenzahl des Motors

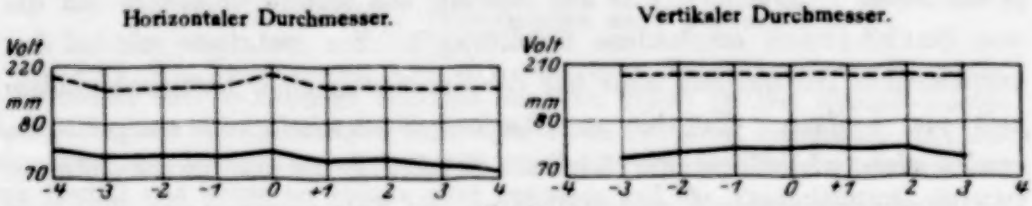


Fig. 1.

bedingt sind, läßt Fig. 1 erkennen, in der die beiden Meßreihen für den wagerechten und senkrechten Durchmesser graphisch (ausgezogene Linien!) dargestellt sind, während die gestrichelten Linien die gleichzeitig beobachteten Werte der am Motor liegenden Netzspannung wiedergeben.

Messungen der Luftgeschwindigkeit. Zunächst wurde sie gemessen mit einem Schalenkreuzanemometer, dessen Eichung die Modellversuchsanstalt für Aerodynamik in Göttingen auszuführen die Güte hatte. Der Korrektionsfaktor, der die abgelesene Geschwindigkeit auf die wirkliche umzurechnen gestattete, betrug im Mittel 0,93. Um die durch die Schwankungen der Netzspannungen hervorgerufenen Schwankungen des Luftstromes möglichst auszuschalten, mußten Scheibenumdrehung und Luftgeschwindigkeit gleichzeitig gemessen werden. Dazu war das Anemometer nicht geeignet, einmal wegen des geringen Querschnitts des konstanten Luftstromes, zum anderen wegen der Zeit, die es für die Ablesung beanspruchte. Es wurde deshalb die Luftgeschwindigkeit mit der Prandtlschen Sonde und dem Mikromanometer gemessen, wobei die Luftgeschwindigkeit in m/sec nach der Formel

$$v = \sqrt{\frac{2g \cdot \sigma \cdot a}{s} \cdot l}$$

berechnet wurde, in der g die Erdbeschleunigung in m/sec^2, s das spezifische Gewicht der Luft in kg/m^3, $\sigma = 0{,}8$ das spezifische Gewicht des zur Füllung des Mikromanometers benutzten Alkohols, a die Übersetzung des Meßrohres und l die Verschiebung der Flüssigkeitskuppe im Meßrohr in Millimetern bedeutet. Die Geschwindigkeitsangaben beider Instrumente, des Mikromanometers und des Anemometers, zeigen aber systematische Abweichungen voneinander, wie die folgende Tabelle erkennen läßt. v_m ist die nach obiger Formel aus den Manometerablesungen,

v_a die nach den Ablesungen am Schalenkreuzanemometer berechnete und nach der Eichung korrigierte Luftgeschwindigkeit.

v_m	4,60	5,64	6,35	6,93	7,39
v_a	4,36	5,49	6,25	6,99	7,53

Die Beziehung zwischen beiden Zahlenreihen läßt sich sehr angenähert durch die Formel ausdrücken:

$$v_a = -0{,}924 + 1{,}14\, v_m.$$

Sie gestattet, aus den Ablesungen am Mikromanometer die auf Grund der Göttinger Eichung als richtig anzunehmenden Werte der Luftgeschwindigkeit zu berechnen, was in dieser Arbeit durchgeführt ist.

Messungen der Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheiben. Die Achse, um die sich die zu untersuchenden Scheiben drehen, war aus Silberstahl von 5 mm Durchmesser, endete unten in einer feinen Spitze und lief mit dieser auf der Glasplatte *b* (siehe Fig. 2). Sie wurde geführt durch die beiden genau passenden Messingplättchen *c*, *c* und *d*, *d*, die an dem viereckigen Holzrahmen *e* befestigt waren. Die Achse bestand aus zwei Teilen (*a*, *a*), die mit feinen Schlitzen auf die zu untersuchende Scheibe *s* an genau gegenüberliegenden Punkten aufgesetzt und angelötet waren. Die Scheiben bestanden aus Zinkblech von 1 mm Dicke. Der Kreis *f* stellt die Ausströmungsöffnung des Windrohres dar.

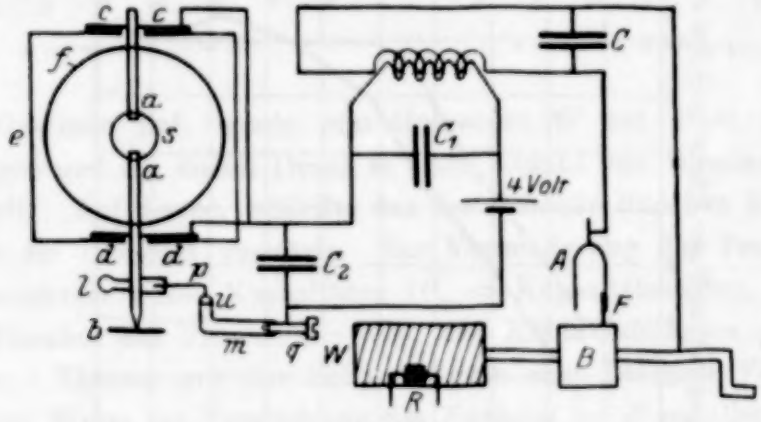


Fig. 2.

Zur Messung der Umdrehungszahl der Scheiben erwies sich nach mancherlei Versuchen als sicherster Weg das bekannte elektrische Verfahren, bei jeder Umdrehung auf kurze Zeit einen Strom zu schließen, durch dessen Öffnung ein Funke ausgelöst wird. Derselbe wird zusammen mit den Schwingungen einer Stimmgabel auf einer rotierenden Rußtrommel registriert. Die Hauptschwierigkeit lag in der Herstellung

einer sicheren und möglichst reibungslosen Kontaktvorrichtung. Schleifkontakte waren durchaus unbrauchbar. Als einziges Verfahren bewährte sich das Durchschlagen einer feinen Stahlschneide durch einen Quecksilbertropfen. An dem unteren Teil der Achse *a* wurde ein wagerechter

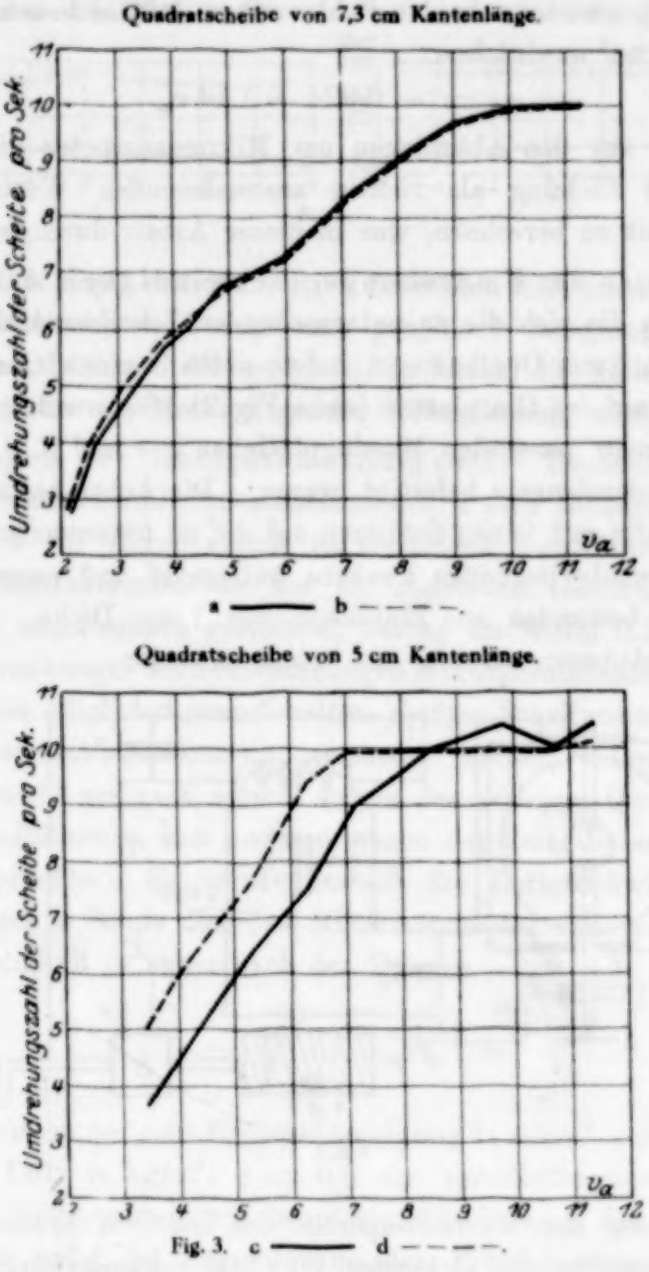

Quadratscheibe von 7,3 cm Kantenlänge.
Umdrehungszahl der Scheibe pro Sek.
v_a
a ——— b – – – –.
Quadratscheibe von 5 cm Kantenlänge.
Umdrehungszahl der Scheibe pro Sek.
v_a
c ——— d – – – –.

Fig. 3.

Arm angebracht, der bei *p* die Schneide, bei *l* ein entsprechendes Gegengewicht trug. In dem Glasrohr *m* befand sich Quecksilber, dessen Kuppe bei *u* durch die Schraube *q* reguliert werden konnte. Der eine Pol einer Batterie von 4 Volt war mit der Schraube *q*, der andere mit dem einen

Ende der Primärspule eines Induktors von mittlerer Größe verbunden; das andere Ende dieser Spule stand, um die Spannung der Schneide p zuzuführen, mit den Messingplättchen c und d in leitender Verbindung. An den Klemmen der Sekundärspule lag einerseits der Stiel der Stimmgabel A, andererseits die Achse der berußten Messingtrommel B; bei F springt der Funke auf die Trommel über. Da die Trommel nicht in

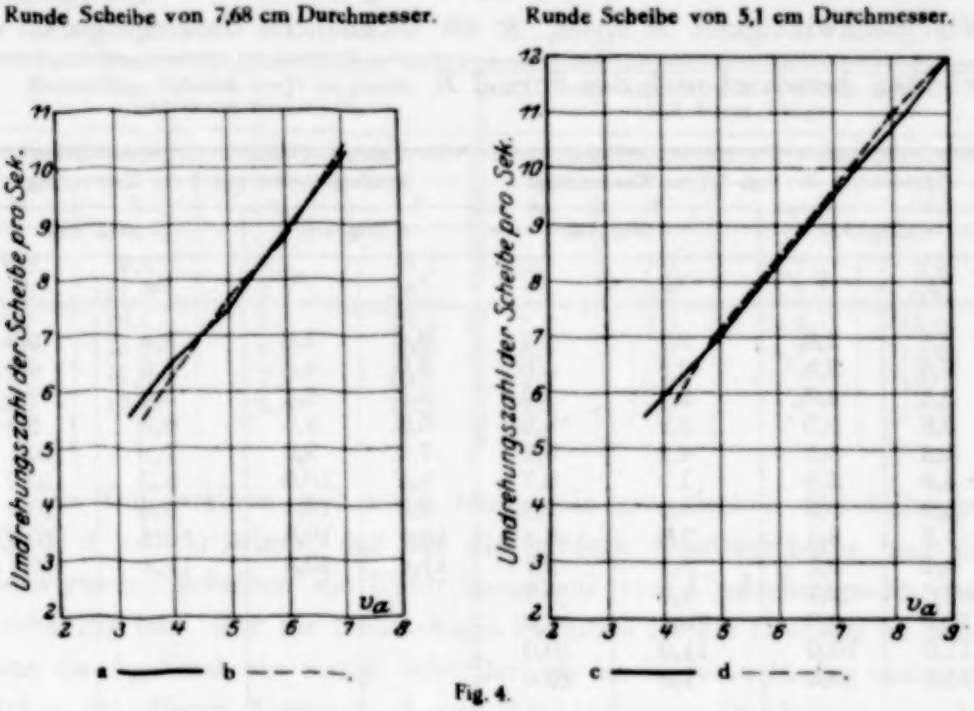

Runde Scheibe von 7,68 cm Durchmesser.
Runde Scheibe von 5,1 cm Durchmesser.
Umdrehungszahl der Scheibe pro Sek.
Umdrehungszahl der Scheibe pro Sek.
va
va
a —— b – – – –.
c —— d – – – –.

Fig. 4.

einem Gewinde lief, wurde eine Holzwalze W auf diese Achse aufgeschlagen und ein dicker Draht in einer Anzahl von Windungen darauf gewickelt. Auf diesem schleifte das feststehende Rädchen R und schob dadurch die Trommel vorwärts. Zur Verminderung der Funkenbildung im Primärkreis waren Kapazitäten (C_1 = Kapazitätskasten, C_2 = Leidener Flasche) der Primärspule bzw. der Kontaktstelle pu parallel geschaltet. Ebenso war der Sekundärspule eine Leidener Flasche C in bekannter Weise zur Verstärkung des Funkens bei F parallel geschaltet. Die Schwingungszahl der Stimmgabel wurde mit Hilfe eines Sekundenunterbrechers bestimmt und zu 64,8 Schwingungen in der Sekunde gefunden. Bedeutet S diese Zahl, F die Anzahl der aufgezeichneten Schwingungen zwischen zwei Funken und R die gesuchte Umdrehungszahl der rotierenden Scheibe in der Sekunde, so ist

$$R = \frac{S}{F}.$$

Messungen der Umdrehungszahl. Die Messungen wurden zunächst an vier Scheiben, zwei quadratischen und zwei kreisförmigen, ausgeführt. In den folgenden Tabellen sind die Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Messungen zusammengestellt. Dabei bedeutet das Zeichen r, daß die Scheibe von oben gesehen im Sinne des Uhrzeigers, das Zeichen l, daß sie in entgegengesetztem Sinne rotierte. v_a ist die auf das Anemometer nach der früher angegebenen Formel reduzierte Windgeschwindigkeit in m/sec, R die sekundliche Umdrehungszahl der Scheiben berechnet nach der Formel $R = \frac{S}{F}$.

Quadratscheibe von 7,3 cm Kantenlänge				Quadratscheibe von 5 cm Kantenlänge			
r (Fig. 3 a)		l (Fig. 3 b)		r (Fig. 3 c)		l (Fig. 3 d)	
v_a	R	v_a	R	v_a	R	v_a	R
2,1	2,6	2,1	2,7	3,4	3,6	3,4	5,0
2,5	3,8	2,5	4,0	3,9	4,3	4,0	6,0
3,1	4,7	3,7	5,0	5,3	6,4	5,3	7,6
3,8	5,7	3,8	5,8	6,3	7,6	6,3	9,4
4,3	6,1	4,3	6,2	7,2	9,0	7,1	10,1
4,9	6,8	4,9	6,7	8,5	10,0	8,5	10,0
5,9	7,2	5,9	7,2	9,8	10,4	9,8	10,0
7,2	8,4	7,2	8,4	10,7	10,0	10,7	10,0
8,1	9,1	8,1	9,1	11,4	10,5	11,4	10,1
9,0	9,7	9,0	9,7				
10,2	10,0	10,2	10,0				
11,0	10,0	11,0	10,0				
11,3	10,0	11,3	10,0				

Runde Scheibe von 7,68 cm Durchmesser				Runde Scheibe von 5,1 cm Durchmesser			
r (Fig. 4 a)		l (Fig. 4 b)		r (Fig. 4 c)		l (Fig. 4 d)	
v_a	R	v_a	R	v_a	R	v_a	R
3,2	5,5	3,4	5,5	3,6	5,5	4,2	5,8
3,9	6,4	4,1	6,4	4,8	6,8	4,8	6,9
4,9	7,4	5,0	7,7	6,0	8,3	6,0	8,4
5,9	8,7	6,1	9,2	7,2	9,8	7,1	9,7
7,1	10,3	7,1	10,5	8,2	11,0	8,2	11,2
				9,1	12,2	9,1	12,1
				10,4	14,1	10,4	14,3
				11,3	15,4	11,3	15,6

Die im folgenden anzustellenden theoretischen Betrachtungen beziehen sich auf Formeln, die nur für zweidimensionale Verhältnisse, d. h. für Strömungen um unendlich lange Scheiben, abgeleitet sind. Es wurden daher noch Versuche mit rechteckigen Scheiben, die beiderseits

2 cm über die Ausströmöffnung hinausragten, angestellt. Sie waren in dem Schlitz einer durchgehenden Achse befestigt und wagerecht in kleinen Kugellagern gelagert. Die Ergebnisse der Messungen sind in den folgenden Tabellen enthalten. Hier bedeutet das Zeichen ↓ einen Drehungssinn, bei dem sich die Platte auf der dem Luftstrom abgewandten Seite von oben nach unten bewegt, das Zeichen ↑ den umgekehrten Drehungssinn.

Rechteckige Scheibe von 7 cm Breite und 24 cm Länge				Rechteckige Scheibe von 5 cm Breite und 24 cm Länge			
↓ (Fig. 5 a)		↑ (Fig. 5 b)		↓ (Fig. 5 c)		↑ (Fig. 5 d)	
v_a	R	v_a	R	v_a	R	v_a	R
3,8	9,3	3,8	8,4	3,7	7,7	3,7	7,3
5,0	11,3	4,9	10,6	4,5	10,2	4,5	9,6
5,9	14,1	6,0	13,1	5,9	13,6	5,9	13,0
6,9	15,9	6,9	15,0	6,7	15,5	6,7	14,4
7,6	17,0	7,5	16,2	7,2	16,9	7,2	16,0
8,0	17,9	8,0	16,9	7,8	18,1	7,8	17,3

Die Zahlenreihen und noch besser die graphischen Darstellungen (Fig. 3, 4 und 5) zeigen, daß für die größere Quadratscheibe und die beiden runden Scheiben die Umdrehungszahl vom Umdrehungssinn ganz unabhängig ist. Für die rechteckigen Scheiben ist die Drehung im einen Sinne durchgehend ein wenig schneller als im anderen Sinne, und noch stärker ist dieser Unterschied bei der kleineren Quadratscheibe für geringere Luftgeschwindigkeiten. Daß solche Verschiedenheiten nur durch ungleichmäßige Versuchsbedingungen entstehen können, liegt klar auf der Hand. Sie werden hervorgerufen dadurch, daß die Luftgeschwindigkeit nicht vollkommen gleichmäßig über das von der Scheibe durchstrichene Feld verteilt ist. Weiterhin war es äußerst schwierig, die Achsen so an die Scheiben zu löten, daß sie genau zentrisch liefen, und ferner bogen sich die Scheiben bei größeren Luftgeschwindigkeiten leicht etwas durch, was bisweilen sogar ein Stehenbleiben der Scheibe zur Folge hatte. Und schließlich brachte die durch die Schwankungen der Netzspannung hervorgerufene Inkonstanz des Luftfeldes eine gewisse Unsicherheit in die Beobachtungsreihen. Nach Möglichkeit wurden diese Meßfehler vermieden durch öfteres Richten der Achse, durch Messen der Luftgeschwindigkeit vor und nach den Versuchen und durch Bildung der Mittelwerte aus einer großen Zahl von Beobachtungsreihen.

Hinsichtlich der Ursache der ganzen Erscheinung könnte man vielleicht auf den Gedanken kommen, daß sie in den Pulsationen des Luftstromes zu suchen sei, die dadurch entstehen, daß die Ventilatorflügel

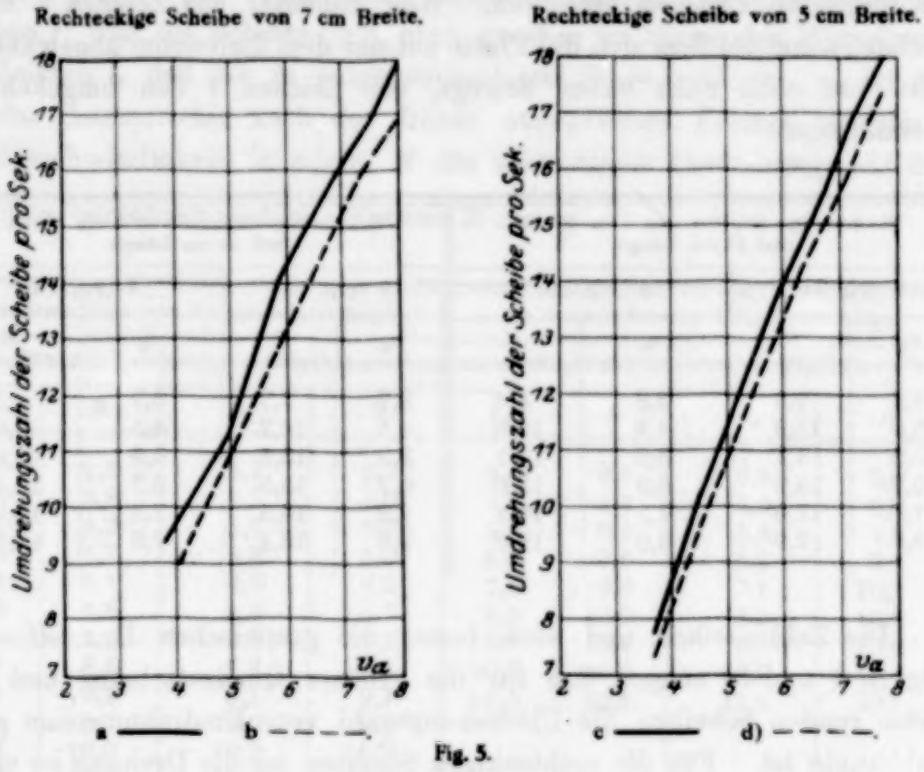

Rechteckige Scheibe von 7 cm Breite.
Rechteckige Scheibe von 5 cm Breite.
Umdrehungszahl der Scheibe pro Sek.
v_α
a ——— b – – – –. c ——— d) – – – –.

Fig. 5.

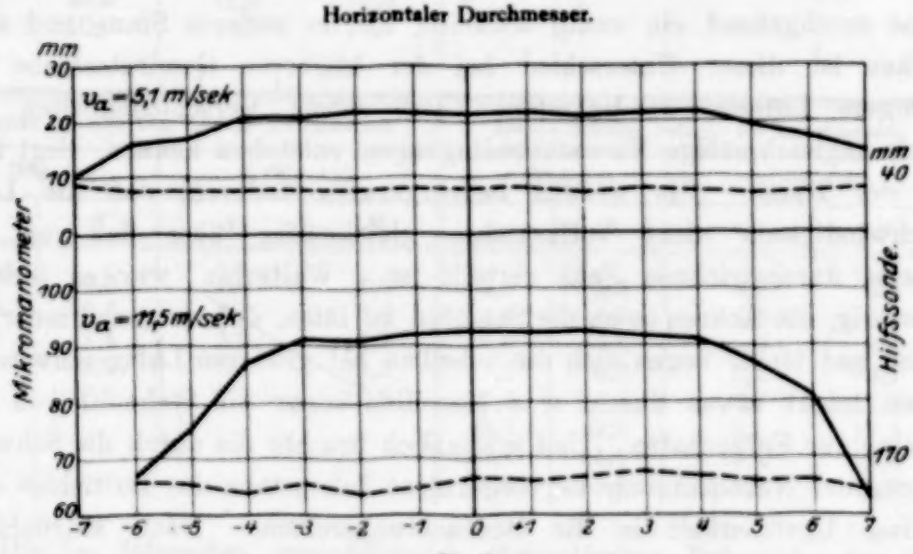


Fig. 6.

periodisch vor den durch die Längswände getrennten Abteilungen des Windkanals vorüberschnellen. Aber die Messung der Tourenzahl des Motors ergab unter Berücksichtigung der Zahl der Ventilatorflügel, daß

der Rhythmus dieser Pulsationen wesentlich (9- bis 14 mal) schneller war als die Umdrehungszahl der Scheiben. Immerhin erschien es nützlich, die Versuche auch bei Saugluft auszuführen. Es war anzunehmen, daß in diesem Falle die vom Motor erzeugten Pulsationen nicht oder wenigstens

Quadratscheibe von 7,3 cm Kantenlänge.

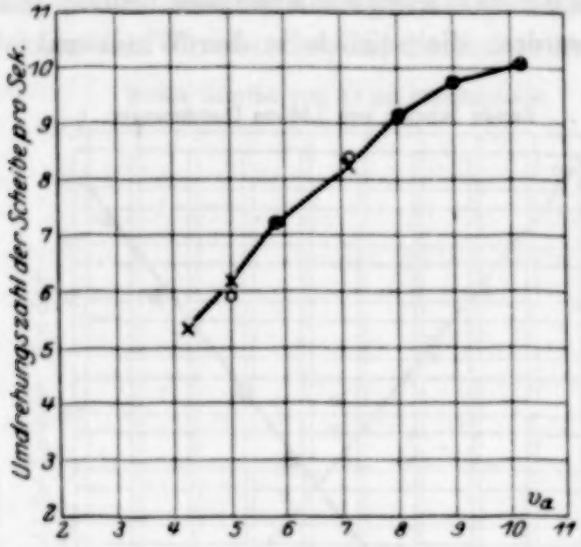


Fig. 7a.

Quadratscheibe von 5 cm Kantenscheibe.

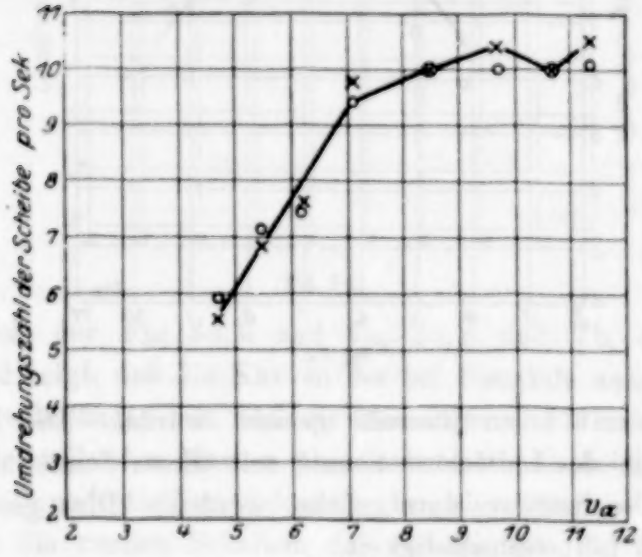


Fig. 7b.

nicht in gleicher Stärke sich am Orte der Scheiben bemerkbar machten. Durch Umschalten des Motors wurde der Drehungssinn des Ventilators umgekehrt. Der Strömungskanal des Windrohres, vor dessen Öffnung bisher die Versuche angestellt worden waren, wurde durch Einschieben

eines genau passenden Rohres um 42 cm verlängert. Dieses Rohr trug an dem Ende, mit dem es eingeschoben wurde, oben und unten je einen Schlitz, durch den die Scheibenachsen frei hindurchgingen. So befanden sich die Scheiben nunmehr im Innern des Rohres in etwa 40 cm Abstand vor dem als Einströmungsöffnung dienenden Ende des Verlängerungsrohres. Zur Messung der Luftgeschwindigkeit mußte jetzt eine Hilfssonde verwandt werden, die seitlich in den Windkanal eingeführt und

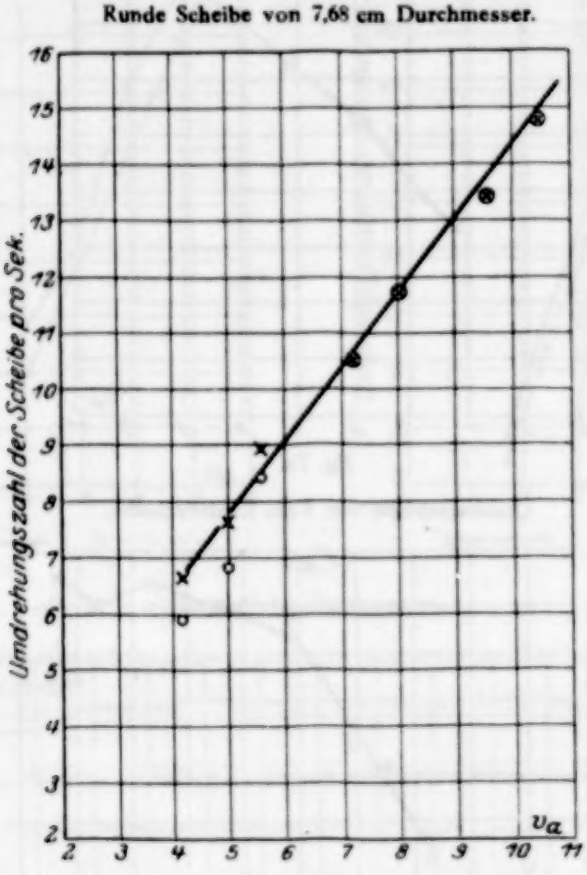


Fig. 7c.

mit dem Prandtlschen Staurohr geeicht wurde. Die Prüfung der Gleichmäßigkeit des Luftfeldes konnte mit dieser Sonde nur längs des wagerechten Durchmessers durchgeführt werden. Dies geschah bei 5,1 und 11,5 m/sec Luftgeschwindigkeit.

Die graphische Darstellung dieser Messungen (die gestrichelte Linie gibt die gleichzeitige Messung der Netzspannung wieder) in der Fig. 6 zeigt, daß auch hier wieder auf einer mittleren Strecke von 8 cm die Windgeschwindigkeit so gut wie konstant war. Die Messung der Umdrehungszahl war bei den Versuchen mit Saugluft nur mit den beiden

Quadrat- und den beiden runden Scheiben möglich. Ich begnüge mich damit, die Ergebnisse dieser Messungen in den nachstehenden Kurven in graphischer Darstellung vorzulegen.

Die Beobachtungspunkte sind für Rechtsdrehung durch Kreuze, für Linksdrehung durch kleine Kreise bezeichnet. Man sieht, daß hier auch für die kleinere quadratische Scheibe keinerlei systematischer Unterschied in der Umdrehungszahl für die eine und die andere Drehrichtung besteht.

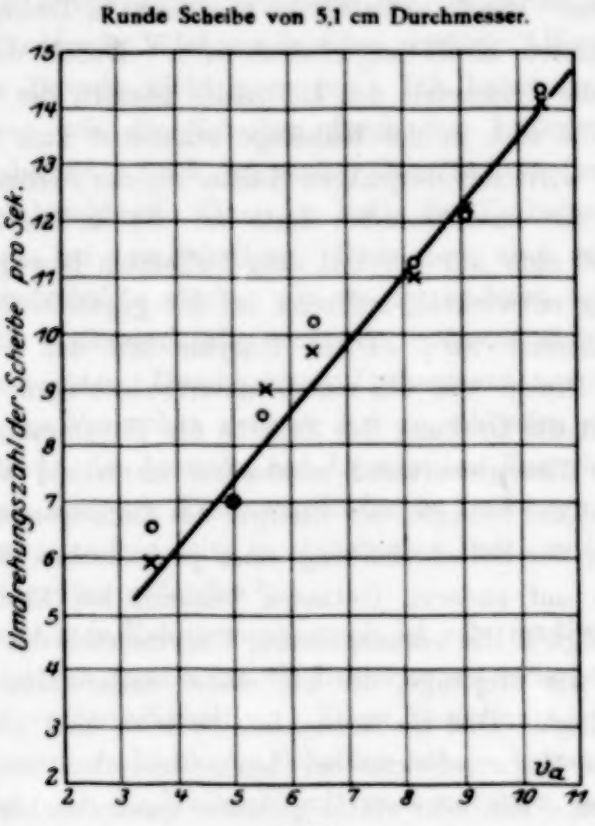


Fig. 7d.

Ein Vergleich der Fig. 3a, b und 7a, 3c, d und 7b, 4a, b und 7c, 4c, d und 7d zeigt, daß die Kurven der bei Saugluft ausgeführten Meßreihen fast vollständig mit den die Messungen bei Druckluft im freien Luftstrahl darstellenden Kurven übereinstimmen. In beiden Fällen zeigt sich für die quadratischen Scheiben der eigentümliche asymptotische Verlauf, für die runden Scheiben der geradlinige. Im folgenden wird die Umdrehungszahl der Scheiben nach beiden Richtungen als gleich angenommen, und es werden den Berechnungen die Mittelwerte der nach beiden Richtungen gemessenen R zugrunde gelegt.

Erklärungsversuch. Beziehungen zum Magnuseffekt. Es handelt sich um die Frage, welche Kräfte die drehende Bewegung der

Scheiben unterhalten. Es muß auf die Platten ein gewisses Drehungsmoment einwirken, das offenbar ein periodisch schwankendes sein dürfte. Dieses Drehungsmoment ist allerdings sehr klein, denn es genügen geringe Reibungswiderstände, um die Drehungen zum Stillstand zu bringen und die Scheiben nach kurzem Hin- und Herpendeln zur Einstellung in die stabile Lage senkrecht zum Luftstrom zu zwingen. Wie kommen nun solche Drehungsmomente zustande? Man kann sich vielleicht folgende Vorstellung bilden. Die Scheibe bleibt nur dann in Drehung, wenn sie mit einer bestimmten Kraft angestoßen wird. Durch die ihr erteilte Bewegung wird die Symmetrie des Luftfeldes gestört, die vorhanden ist, solange die Scheibe sich in der Ruhelage senkrecht zum Luftstrom befindet. Denn sie wirft mit derjenigen Hälfte, die der Strömung entgegengeht, einen Teil der anströmenden Luft auf die andere Seite hinüber. Infolgedessen wird sich auf der mit dem Luftstrom bewegten Seite eine stärkere Strömung entwickeln, während auf der gegenüberliegenden Seite die Strömung gehemmt wird. Diese Unsymmetrie des Feldes bewirkt die Drehung der Platte wie bei einem unterschlächtigen Mühlrad, und andererseits erhält die Drehung der Scheibe die Unsymmetrie des Feldes. Der erforderliche Energieaufwand entstammt natürlich, abgesehen von dem ersten Anstoß der Scheibe, der Energie des Luftstromes. Das Ganze wäre ein Vorgang der Selbsterhaltung einer periodischen Bewegung, wie er sonst ja auch auf anderen Gebieten bekannt ist, Stimmgabeln mit Selbsterregung u. dgl.[1]) Die vorausgesetzte Unsymmetrie des Feldes würde die gleiche sein wie diejenige, die bei einem rotierenden Zylinder den Magnuseffekt bedingt. Daß sie tatsächlich besteht, ließ sich durch das Vorhandensein des Magnuseffektes bei den rotierenden Scheiben experimentell nachweisen. Ein sehr stabil gebauter quadratischer Holzrahmen, der die Glasunterlage und die Führungen für die drehbare Scheibe trug, wurde auf einer Spiegelglasplatte befestigt und ruhte mit dieser nach allen Seiten frei beweglich auf den Stahlkugeln eines Grimsehlschen Kugelbrettes; letzteres bestand aus einer größeren Spiegelglasplatte, die von einem Rahmen gehalten wurde und durch Stellschrauben genau wagerecht eingestellt werden konnte. Über diese Platte waren 800 Stahlkugeln verteilt. Wirkt nun der Luftstrom auf die ruhende Scheibe, so stellt sie sich senkrecht zu ihm ein und das ganze Gestell bewegt sich in Richtung des Luftstromes. Wird aber die Scheibe angestoßen, so daß

[1]) Man kann vor allem auch die zuerst von Quincke beobachteten Rotationen von Körpern in dielektrischen Flüssigkeiten in konstantem elektrischen Felde zum Vergleich heranziehen. Siehe Winkelmanns Handbuch, Bd. IV, S. 156.

sie in Drehung kommt, so tritt zu diesem Vortrieb noch ein Quertrieb hinzu, und das Gestell bewegt sich schräg nach vorn mit dem Luftstrom nach derjenigen Seite hin, auf der die Bewegung der Scheibe mit dem Luftstrom zusammenfällt, entsprechend den Prandtl-Flettnerschen Versuchen. Die Tatsache, daß im vorliegenden Falle die Drehung der Scheiben eine Unsymmetrie des Feldes hervorruft und andererseits der Luftstrom selbst diese Drehung unterhält, führt auf den Gedanken, daß auch bei den Flettnerschen Zylindern der Luftstrom eine die Drehung der Zylinder fördernde Wirkung ausüben müßte. Allerdings ist mir der experimentelle Beweis nicht gelungen. Ich habe vergeblich versucht, Zylinder ebenso wie die Scheiben durch den Luftstrom in dauernder Drehung zu erhalten. Auch bei rauher Oberfläche gelang es nicht. Und das ist auch einleuchtend. Denn im Falle des Zylinders sind die Kräfte viel geringer als bei den Scheiben. Denn dort sind es doch nur die an der einen Zylinderhälfte stärker als an der anderen entlang strömenden Luftmassen, die Reibungskräfte erzeugen, während sich bei den Scheiben aus hydrodynamischen Druckkräften Drehmomente entwickeln können. Immerhin ist aus Versuchen anderer Art zu schließen, daß die vermutete Wirkung besteht. In Amerika hat Lewis den Energiebedarf gemessen, der erforderlich war, um Flettnerzylinder in Drehung zu erhalten einerseits in ruhender, andererseits in strömender Luft, und hat ihn stets in ruhender Luft größer gefunden [1]).

Der vorstehende Erklärungsversuch ist rein qualitativ. Er gestattet keinen quantitativen Ansatz für die Beziehungen zwischen der Drehzahl R und der Windgeschwindigkeit v_a. Diese Beziehung ist bei den runden und bei den langen rechteckigen Scheiben nahezu linear, bei den Quadratscheiben nähert sich die Drehzahl mit wachsendem v_a asymptotisch einem Grenzwert. Bildet man für die runden Scheiben das Verhältnis R/v_a, so erhält man für die größere Scheibe (7,68 cm Durchmesser) Werte, die mit wachsendem v_a von 1,67 bis 1,47 abnehmen, für die kleinere (5,1 cm Durchmesser) Werte, die von 1,45 bis 1,34 abnehmen. Die Inkonstanz der Werte rührt vor allem daher, daß die Kurven nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems gehen. Eine genauere Darstellung des Verlaufs erhält man, wenn man die Beziehung zwischen R und v_a in der allgemeineren linearen Form $R = a + b \cdot v_a$ ansetzt. Dann lassen sich mit großer Genauigkeit die Beobachtungen an der größeren Platte durch die Gleichung

$$R = 1{,}16 + 1{,}3 \cdot v_a,$$

[1]) Lewis, Flugsport 17, 27, 1925.

diejenigen an der kleineren Platte durch die Gleichung

$$R = 0{,}55 + 1{,}3\, v_a$$

darstellen. Das Charakteristische ist, daß der Faktor b, der die Abhängigkeit von v_a ausdrückt, in beiden Fällen der gleiche, also unabhängig von der Größe der Scheibe ist. Das gleiche zeigt sich bei den rechteckigen Scheiben. Bildet man das Verhältnis R/v_a, so erhält man für die Scheibe von 7 cm Breite die Zahlen

2,32 2,26 2,28 2,23 2,21 2,17,

für die Scheibe von 5 cm Breite die Zahlen

2,03 2,20 2,25 2,23 2,28 2,27.

Auch hier ist also die Umdrehungszahl R für gleiche Werte von v_a nahezu unabhängig von der Plattengröße. In der Tat decken sich auch die entsprechenden Kurven der Fig. 4, 5 und 7c und 7d, wenn man sie übereinanderlegt, fast vollständig. Auch bei den quadratischen Scheiben fallen die Kurven 7a und 7b mit den Anfangs- und Endwerten zusammen und weichen nur in den mittleren Werten etwas voneinander ab. Man kann also aus den Beobachtungen den Schluß ziehen, daß die Drehzahl R, abgesehen von der Luftgeschwindigkeit, nur von der Plattenform, nicht von der Plattengröße abhängt. Dieser Umstand stellt die Drehziffer R/v_a in Parallele zu der Widerstandsziffer ψ_w, von der v. Kármán[1]), wenigstens für den Fall der ebenen Strömung, nachgewiesen hat, daß sie, soweit das Ähnlichkeitsgesetz reicht, nur von der Körperform abhängt. Da nun in der genannten Arbeit der Widerstand einer Fläche im Flüssigkeitsstrom auf die Ablösung von Wirbeln hinter der Fläche zurückgeführt wird, so legt obige Parallele den Gedanken nahe, ob vielleicht der Rhythmus der Drehung der Scheiben mit dem Rhythmus dieser periodischen Wirbelablösung in Beziehung steht, möglichenfalls übereinstimmt.

Beziehung zur Wirbelablösung. Die Kármánschen Betrachtungen galten nur für zweidimensionale Verhältnisse, d. h. für eine unendlich lange Platte, die sich in einer unendlich ausgedehnten, gleichförmigen Strömung mit ihrer Längserstreckung senkrecht zur Stromrichtung befindet. Um diese Bedingung einigermaßen zu erfüllen, wurden die Messungen mit den langen rechteckigen Scheiben angestellt, die sich mit ihrer langen Seite quer durch den ganzen Luftstrahl erstreckten. Auf diese Messungen müssen sich daher die Betrachtungen beschränken. In den Kármánschen Formeln bedeutet U die Geschwindigkeit der

[1]) v. Kármán und Rubach, Phys. ZS. **13**, 57, 1912.

Strömung, u die Eigengeschwindigkeit, mit der die Wirbel hinter der Platte sich nach der Platte hin bewegen, also $U-u$ die Geschwindigkeit ihres Fortschreitens im Raume. Bilden sich an jedem Rande in der Sekunde n Wirbel, so ist der Abstand l der aufeinanderfolgenden Wirbel $l = \frac{U-u}{n}$. Bedeutet d die Breite der Platte, so sind nach Kármán die Verhältnisse l/d und u/U „Größen, die innerhalb des Anwendungsgebietes des quadratischen Widerstandsgesetzes nur von der Körperform abhängen". Für die Platte erhalten v. Kármán und Rubach die folgenden Werte:

$$\frac{l}{d} = 5{,}5, \qquad \frac{u}{U} = 0{,}20.$$

Daraus folgt für die Zahl der in der Sekunde an jedem Plattenrand entstehenden Wirbel nach obiger Formel

$$n = \left(1-\frac{u}{U}\right)\cdot\frac{U}{l} = \frac{0{,}8}{5{,}5}\cdot\frac{U}{d},$$

$$= 0{,}029\,.\,U \text{ für die Platte von 5 cm Breite,}$$

$$= 0{,}021\,.\,U \text{ „ „ „ „ 7 „ „}$$

wobei U in cm/sec zu rechnen ist. Die Werte der beiden Zahlenreihen der Tabellen S. 381 (Fig. 5a und b) ergeben folgende Werte für n, unter die ich die Werte der betreffenden R setze:

Für die Platte von 7 cm Breite:

n =	8,0	10,4	12,6	14,5	15,8	16,8
R =	8,8	11,1	13,7	15,4	16,6	17,4
n/R =	0,91	0,94	0,92	0,94	0,95	0,96

Für die Platte von 5 cm Breite (Fig. 5c und d):

n =	10,7	13,1	17,1	19,4	20,9	22,6
R =	7,5	9,9	13,3	15,0	16,4	17,7
n/R =	1,42	1,32	1,25	1,29	1,29	1,28

Das Verhältnis der Wirbelzahl zur Umdrehungszahl ist also für die größere Platte ein wenig kleiner als 1, für die kleinere Platte etwas größer. Wenn man berücksichtigt, daß die Kármánschen Rechnungen für eine im Strome senkrecht ruhende Platte gelten, während hier die Platte sich in drehender Bewegung befindet, so ist eine Übereinstimmung der beiden Zahlen am Ende auch nicht zu erwarten. Aber man kann wohl sagen, daß die Zahl der Umdrehungen von der Größenordnung der Zahl der Wirbelablösungen ist. Man könnte vielleicht auch noch erwarten, daß die Zahl der Wirbelablösungen doppelt so groß wäre als die Zahl der ganzen Umdrehungen, da ja die Platte nach jeder halben Umdrehung

sich in derselben Lage dem Strome gegenüber befindet[1]). Diese Überlegung würde freilich in den obigen Zahlenreihen keine Bestätigung finden. Daß aber in der Tat auch an rotierenden Scheiben Wirbelablösungen stattfinden, habe ich in der gleichen Weise wie v. Kármán und Rubach durch Nachahmung der Erscheinungen in einem Wasserstrom geprüft. Herr Dr. Faber, der mit Untersuchungen über Wirbelbildung an Pfeifen beschäftigt war, stellte mir in liebenswürdiger Weise seine Apparatur zur Verfügung. Die Versuchsanordnung war folgende: Wasser strömte mit geringer Geschwindigkeit über einen Trog, dessen Boden aus Glas bestand. Der Trog mußte sehr sorgfältig horizontal gestellt sein. Zur Vermeidung von Turbulenz wurde das Wasser zunächst gestaut und mußte dann noch zwei feine Siebe passieren. Gefärbt wurde das Wasser mit Kaliumpermanganat, und zwar trat die färbende Flüssigkeit aus einem Rechen aus; derselbe bestand aus einem Rohre, an dem in geringen Abständen sehr feine Ausflußröhrchen angebracht waren. Durch eine Klemmvorrichtung konnte der Rechen in jede Lage gebracht werden. Die im Wasser stehende Scheibe bleibt natürlich nicht von selbst in Drehung, sondern muß mit Hilfe eines Schnurlaufes dauernd in Drehung gehalten werden. Der Apparat wurde von einer Bogenlampe von unten her durchleuchtet und das von einem unter 45° darüberstehenden Spiegel reflektierte Bild photographiert

Die Fig. 8a und b stellen eine im Wasserstrom ruhende Scheibe dar. Die Scheibe der Fig. 8a ist senkrecht zur Strömung 1 cm breit, die der Fig. 8b ist 2 cm breit. Da die 1 cm breite Scheibe durch den Schnurwirbel verdeckt ist, wird ihre Stellung kenntlich gemacht durch einen Zeiger, der an ihr über der Wasseroberfläche angebracht ist. Man erkennt in beiden Fällen die Wirbelbildung und den Vorstrom, entsprechend den allerdings wesentlich deutlicheren Bildern von Rubach[2]).

Die Fig. 9a und b zeigen die kleine Scheibe von 1 cm Breite, Fig. 9c die größere von 2 cm Breite in Rotation. Das Wasser strömt in Richtung der Pfeile von links nach rechts. Die Scheiben drehen sich in allen drei Fällen entgegengesetzt dem Drehungssinn des Uhrzeigers. Wir

[1]) In den Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 35, 1925, hat Herr W. König in einem kurzen Vorbericht über meine Arbeit das Ergebnis meiner Messungen in diesem Sinne gedeutet. Die damaligen Berechnungen von n beruhten auf einer komplizierteren Ableitung aus dem durch besondere Versuche ermittelten Widerstand, den die Platten im Luftstrom erfuhren. Die obige einfachere und den Bedingungen des Kármánschen Ansatzes besser entsprechende Ableitung läßt das Resultat nicht so deuten.

[2]) Phys. ZS. **13**, Tafel VII und VIII, 1912.

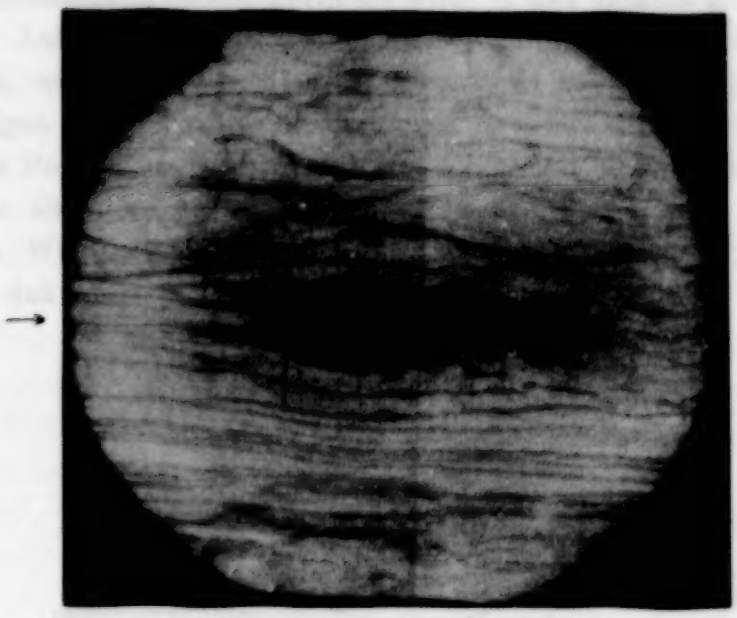


Fig. 8a. Wirbelbildung hinter der ruhenden Scheibe von 1 cm Breite.

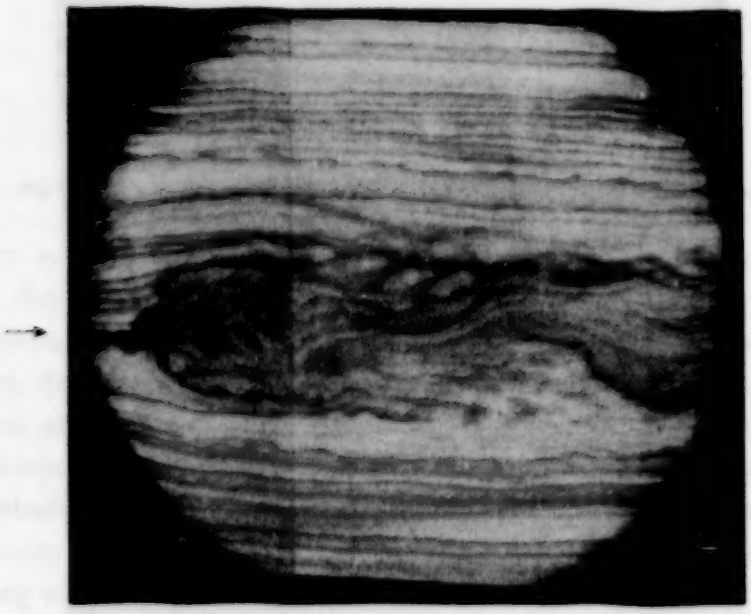


Fig. 8b. Wirbelbildung hinter der ruhenden Scheibe von 2 cm Breite.

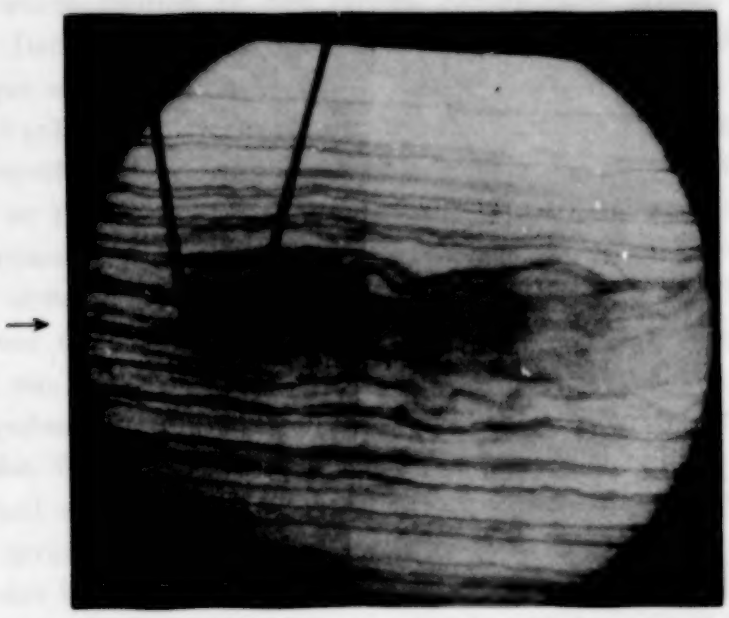


Fig. 9 a. Wirbelbildung hinter der rotierenden Scheibe von 1 cm Breite.

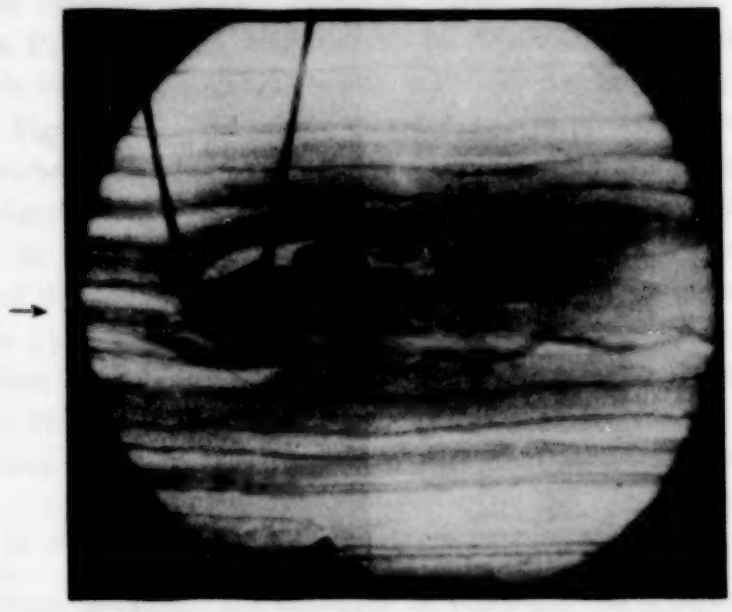


Fig. 9 b. Wirbelbildung hinter der rotierenden Scheibe von 1 cm Breite.

sehen überall eine starke Wirbelbildung an der Seite der Scheibe, die der Wasserströmung entgegengedreht wird, in den Bildern an den oberen Kanten. Auf der entgegengesetzten Seite bilden sich die Wirbel nicht mehr aus, wir sehen nur kleine Ansätze zur Wirbelbildung in Gestalt von zackigen Strömungslinien. Besonders gut sind diese in Fig. 9b und c.

Eine Projektion des ganzen Vorganges auf einen Schirm zeigte uns deutlicher als diese Momentaufnahmen das Ablösen und Aufrollen der einzelnen Wirbel. Man erkannte weiterhin auf dem Projektionsbild deutlich, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers an der unteren

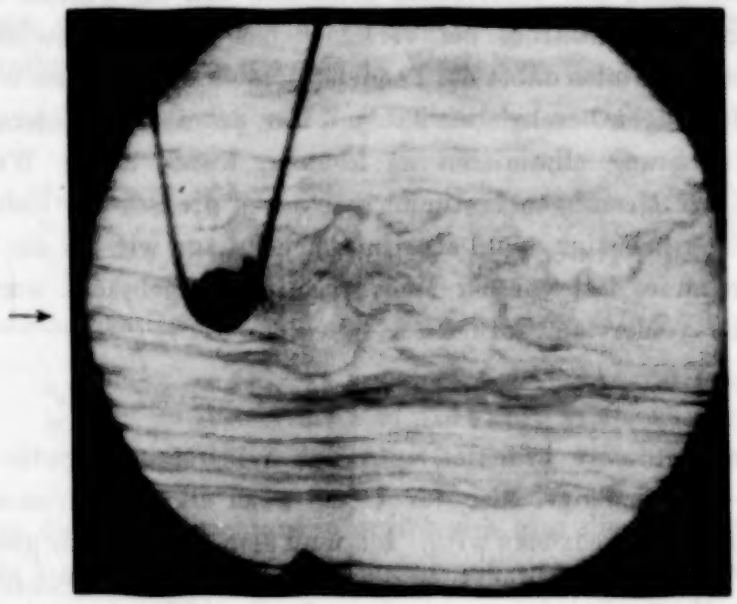


Fig. 9c. Wirbelbildung hinter der rotierenden Scheibe von 2 cm Breite.

Kante der rotierenden Scheibe viel größer war als an der entgegengesetzten Seite, an der die starke Wirbelbildung auftritt. Diese im Wasser beobachteten Erscheinungen können wir ohne weiteres auf Scheiben übertragen, die einem Luftstrom ausgesetzt sind.

Wenn man aus diesen Beobachtungen den Schluß zieht, daß die Wirbelablösung sich vor allem an dem Rande vollzieht, der sich der Flüssigkeitsströmung entgegenbewegt, an dem also die Flüssigkeit mit der kleineren Geschwindigkeit vorbeiströmt, so ist man versucht, für die Berechnung von n in die obigen Formeln nicht U, sondern $U + w$ einzusetzen, unter w die der Flüssigkeitsströmung entgegengerichtete Geschwindigkeit des Scheibenrandes verstanden. Da $w = \pi . d . R$ ist und R/U für unsere Platten den konstanten Wert 2,26 hat, oder 0,0226, wenn U in cm/sec ausgedrückt wird, so würden sämtliche Werte von n,

wie sie oben berechnet wurden, noch mit $(1 + 0{,}0226 \cdot \pi \cdot d)$ zu multiplizieren sein, also mit 1,5 für die größere Scheibe und 1,35 für die kleinere, und der Mittelwert von n/R würde für die größere Scheibe auf 1,38, für die kleinere auf 1,73 hinaufrücken. Doch steht dieser ganzen Überlegung das Bedenken gegenüber, daß bei dieser Form des Ansatzes die Symmetrie der Wirbelablösung an den beiden Plattenrändern und damit die Unterlage der Kármánschen Rechnungen verlorengeht.

Um zu prüfen, wie weit die Voraussetzungen der Kármánschen Rechnung für ruhende Platten auch bei meiner Versuchsanordnung erfüllt sind, habe ich noch den Widerstand gemessen, den die Platten bei senkrechter Lage im Luftstrom bei verschiedenen Stromgeschwindigkeiten erfahren. Ich habe mich dabei des Pendelapparates bedient, den W. König für diese Messungen beschrieben hat[1]). Um dabei den Widerstand der Aufhängevorrichtung eliminieren zu können, wurde dieser Widerstand durch besondere Messungen bestimmt, bei denen die Scheibe nicht an der Meßvorrichtung befestigt, wohl aber in gleicher Lage wie bei der Messung ihres Widerstandes fest vor der Meßvorrichtung angebracht wurde. Die Kármánsche Widerstandsformel

$$W = \psi_w \cdot \varrho \cdot d \cdot U^2,$$

in der ϱ die Luftdichte bedeutet, gibt den Widerstand für die Längeneinheit der Scheibenlänge, also für 1 cm, wenn alles in Gramm, Zentimeter, Sekunden ausgedrückt wird. Ich muß also den von mir gemessenen Widerstand noch durch die vom Luftstrom getroffene Scheibenlänge dividieren, um ψ_w berechnen zu können. Hierin liegt eine große Unsicherheit. Denn die Platte ragt beiderseits um 2 cm aus dem Luftstrahl heraus, und die Strömungsgeschwindigkeit ist über den Querschnitt des Luftstrahles keineswegs gleichmäßig verteilt. Nach den Messungen ist die Geschwindigkeit U über ein zentrales Feld von 8 cm Durchmesser nahezu konstant verteilt, fällt aber vom Rande dieses zentralen Teiles nach dem Rande des Strahles ziemlich stark ab[2]). Nimmt man in roher Annäherung an, daß vom Rande des zentralen Feldes an bis zum Rande des Luftstrahles, d. h. von der Mitte gerechnet von 4 bis 10 cm Radius, die Geschwindigkeit linear abnimmt, so kann man den Mittelwert der

[1]) Siehe oben oder Phys. ZS. **13**, 1013—1016, 1912.

[2]) Hinsichtlich dieser Verteilung der Geschwindigkeit über den Querschnitt bei einem Strahl von den hier benutzten mäßigen Geschwindigkeiten sei auch auf die Untersuchung von W. Zimm verwiesen: Über die Strömungsvorgänge im freien Luftstrahl. Forschungsarbeiten a. d. Geb. d. Ingenieurwesens, Heft 234, 1921.

Wirkungen berechnen unter der Voraussetzung, daß an jeder Stelle der Scheibe die dort vorhandene Geschwindigkeit nach obigem Gesetz zur Wirkung kommt. Die ganze Wirkung auf die Platte ist dann so, als ob die Geschwindigkeit U gleichmäßig über eine Scheibe von 12 cm Länge verteilt wäre. Dividiert man dieser Überlegung gemäß die gemessenen Widerstände, nach Multiplikation mit $g = 981$, durch $12 \cdot \varrho \cdot d \cdot U^2$, so erhält man ψ_w. Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Ergebnisse dieser Berechnungen. Die erste Reihe gibt die Werte von $U = v_a$, d. h. die nach der Formel S. 376 korrigierten Messungen der Windgeschwindigkeit in m/sec, die zweite Reihe die Widerstände in Gramm nach Abzug des Widerstandes der Aufhängevorrichtung, die dritte Reihe die daraus errechneten Werte von ψ_w.

Rechteckige Scheibe von 7 cm Breite; $\varrho = 0{,}001\,167$:

v_a	4,2	4,5	5,8	6,7	7,3	7,9	m/sec
w	17,8	20,5	28,0	33,3	38,1	45,7	g
ψ_w . . .	1,01	1,01	0,83	0,74	0,72	0,73	

Rechteckige Scheibe von 5 cm Breite; $\varrho = 0{,}001\,166$:

v_a	3,7	4,3	5,7	6,6	7,4	7,9	m/sec
w	10,8	13,9	21,3	27,1	31,9	36,4	g
ψ_w . . .	1,10	1,05	0,92	0,87	0,82	0,81	

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich also die Widerstandszahl ψ_w nicht als konstant, sondern abnehmend mit wachsender Geschwindigkeit. Das quadratische Widerstandsgesetz ist also bei diesen Messungen nicht erfüllt, obwohl es sich um Strömungserscheinungen mit Reynoldsschen Zahlen zwischen $1{,}26 \cdot 10^5$ und $3{,}8 \cdot 10^5$ handelt, für die Wieselsberger bei seinen sorgfältigen Messungen im Windkanal des Göttinger Aerodynamischen Instituts [1]) für Scheiben Gültigkeit des quadratischen Widerstandsgesetzes gefunden hatte. Der Grund der Abweichung beruht im vorliegenden Falle offenbar auf der Unvollkommenheit meiner Apparatur, d. h. auf der ungleichmäßigen Verteilung der Geschwindigkeit im Stromfeld, durch die ein Abfließen der anströmenden Luft nicht bloß über die Plattenränder hinweg, in der zur Längsrichtung der Scheibe senkrechten Ebene, wie es dem von Kármán berechneten Idealfall entsprechen würde, sondern auch in seitlichen Richtungen parallel zur Längsrichtung der Scheibe von Stellen höheren zu Stellen niederen Druckes stattfinden wird.

[1]) C. Wieselsberger, Phys. ZS. **23**, 219—224, 1922.

Auch ist zu berücksichtigen, daß die Breite der Scheiben relativ groß ist für die Dimensionen des Luftstrahles. Daß immerhin die Strömung dem v. Kármánschen Idealfall bis zu einem gewissen Grade nahekommt, dafür spricht der Umstand, daß die Werte der Widerstandszahl um den von v. Kármán berechneten theoretischen Wert 0,80 herumliegen. Nach den Messungen Wieselsbergers würde für den Fall einer rechteckigen Scheibe von unendlicher Längenausdehnung, wie es für unsere den ganzen Strahlquerschnitt durchsetzenden Scheiben anzunehmen wäre, die Widerstandszahl 1,0 betragen, während die Widerstandszahl für Scheiben, deren Längserstreckung nur viermal größer ist als die Breite, nur 0,6 wäre.

Bei den quadratischen und runden Scheiben, die sich vollständig im zentralen Gebiet der gleichförmigen Strömung befanden, hat sich das quadratische Widerstandsgesetz etwas besser, wenn auch hier nicht vollständig bewährt, wie die nachfolgenden Tabellen beweisen. Unter ψ_w ist hier der Faktor verstanden, mit dem das Produkt $\varrho \cdot F \cdot U^2$ (F Gesamtfläche der Scheibe) multipliziert werden muß, um den Gesamtwiderstand in Dyn zu ergeben

Quadratscheibe, Kante 7,3 cm, $\varrho = 0{,}001186$, $F = 53{,}2\,\text{cm}^2$:

v_a	3,1	3,9	4,3	5,1	6,0	6,3	6,6	7,1	7,7
w	3,5	4,9	6,1	8,4	11,1	11,5	12,7	14,1	16,5
ψ_w	0,56	0,50	0,51	0,50	0,48	0,45	0,45	0,43	0,43

Quadratscheibe, Kante 5 cm, $\varrho = 0{,}001\,182$, $F = 25{,}0\,\text{cm}^2$:

v_a	4,2	4,9	5,9	6,4	7,1
w	2,7	3,5	4,9	5,7	6,8
ψ_w	0,51	0,48	0,47	0,46	0,45

Runde Scheibe, Durchm. 7,68 cm, $\varrho = 0{,}001\,182$, $F = 46{,}3\,\text{cm}^2$:

v_a	3,1	4,1	5,2	6,0	6,5	7,2
w	3,4	5,2	7,4	9,3	11,7	12,7
ψ_w	0,63	0,55	0,49	0,46	0,50	0,44

Runde Scheibe, Durchm. 5,1 cm, $\varrho = 0{,}001\,182$, $F = 20{,}4\,\text{cm}^2$:

v_a	3,1	4,0	5,2	5,8	6,3
w	1,6	2,1	3,3	4,3	5,2
ψ_w	0,68	0,53	0,50	0,52	0,53

Charakteristisch ist auch hier wieder, daß die Widerstandszahl bei gleicher Windgeschwindigkeit unabhängig von der Plattengröße ist. Sie

nimmt bei den quadratischen Platten mit ausgesprochener Regelmäßigkeit bei wachsender Windgeschwindigkeit ab von 0,56 bis 0,43. Bei den runden Scheiben schwankt sie, wenn man von dem hohen Werte für die kleinste Windgeschwindigkeit absieht, unregelmäßig um den Wert 0,50 herum. Wieselsberger fand für runde und quadratische Scheiben den Wert 0,55 bei Reynoldsschen Zahlen zwischen 10^4 und 10^6, und fand an seinen runden Platten das quadratische Widerstandsgesetz genau bestätigt. Im Gegensatz zu diesen und auch zu meinen Messungen hat Zickendraht[1]) mit einem dem von mir benutzten ähnlichen Luftstrahlgebläse die Widerstandszahl runder Scheiben sowohl mit der Plattengröße wie mit der Windgeschwindigkeit etwas wachsend gefunden; sie steigt bei Windgeschwindigkeiten zwischen 3 und 7 m/sec für eine Platte von 50 cm^2 von 0,57 bis 0,62, für eine Platte von 25 cm^2 von 0,52 bis 0,58. Die Verschiedenheit dieser Resultate zeigt offenbar, wie schwer es ist, bei solchen Versuchen mit Luftströmen übereinstimmende Versuchsbedingungen herzustellen. Der bei den rechteckigen Platten oben durchgeführte Gedanke, nach Beziehungen zwischen den von mir gemessenen Drehzahlen und den Häufigkeitszahlen der Wirbelablösungen zu suchen, läßt sich bei den quadratischen und runden Platten nicht ausführen, da die von v. Kármán abgeleiteten Beziehungen zwischen Widerstand und Wirbelablösung ja nur für zweidimensionale Strömungen gelten und sich auf die Fälle der runden und quadratischen Platten nicht übertragen lassen.

Da die Rotationen von der Richtung des Luftstromes unabhängig sind, könnte man es für selbstverständlich halten, daß sie, wie es Neesen beobachtet hat — übrigens Versuche, deren Wiederholung mir nicht gelungen ist, — auch in einer tönenden Luftsäule eintreten, geradeso wie die stabile Einstellung der Scheiben senkrecht zum Luftstrom in einer tönenden Luftsäule ebenso eintritt, wie in einem konstant fließenden Luftstrome. Aber auf diesen Fall eines so schnell seine Richtung wechselnden Luftstromes würden die im obigen angestellten Betrachtungen offenbar nicht anzuwenden sein. Ich muß daher die Frage nach dem Mechanismus des ganzen Vorganges vorläufig offenlassen.

Ich fasse das Ergebnis der Arbeit kurz zusammen:

Es sind die Drehgeschwindigkeiten gemessen worden, die quadratische, runde und lange rechteckige Platten in einem Luftstrom von

---

[1]) H. Zickendraht, ZS. f. Phys. **12**, 232—242, 1922.

konstanter Geschwindigkeit annehmen. Die Drehzahlen sind unabhängig von dem Sinne der Drehung.

Für die runden und die rechteckigen Scheiben sind die Drehzahlen der Luftgeschwindigkeit proportional, für die quadratischen Platten streben sie einem Grenzwert zu. Sie hängen nicht von der Plattengröße, sondern nur von der Plattenform ab.

Für die rechteckigen Platten konnte aus den Kármánschen Formeln die Zahl der Wirbelablösungen in der Sekunde berechnet und mit der Drehzahl verglichen werden. Das Verhältnis beider liegt zwischen 0,9 und 1,4.

Das Trägheitsmoment der CO-Molekel.

Von **Clemens Schaefer** und **Bernhard Philipps** in Marburg (Lahn).

(Eingegangen am 5. März 1926.)

Das Trägheitsmoment der CO-Molekel ist zwar schon aus den Messungen von Burmeister[1]) an der Doppelbande bei $4{,}6\,\mu$ zu $14{,}6 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2}$ bestimmt worden. Die Aufspaltung der Bande betrug nach Burmeister $120\,\mu\mu$, die von ihm mit Flußspatprisma gemessen wurde.

Da uns von einem Fachgenossen gelegentlich ein Zweifel an diesem Wert des Trägheitsmomentes ausgesprochen wurde, haben wir die Aufspaltung der Oktave der Grundschwingung untersucht, die bei etwa $2.35\,\mu$ liegt. Aus zehn sorgfältigen Messungen mit der großen Dispersion des Quarzprismas fanden wir für die Komponenten der Oktave die Wellenlängen:

$$\lambda_1 = 2{,}385\,\mu,$$
$$\lambda_2 = 2{,}354\,\mu,$$

woraus ein Abstand von $\Delta\lambda = 30{,}55\,\mu\mu$ sich ergibt.

Daraus folgt ein Trägheitsmoment von

$$J = 14{,}8 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2},$$

das wir bis auf etwa 2 Proz. für richtig halten. Genauer kann man daher schreiben:

$$J = (14{,}8 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g \cdot cm^2}.$$

Der Burmeistersche Wert hat sich also vollkommen bestätigt.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, im März 1926.

---

[1]) W. Burmeister, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 609, 1913.

Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Sirk: Die Druckabhängigkeit der atomaren Schwingungsfrequenzen bei elementaren Festkörpern[1]).

Von **F. I. G. Rawlins** in Cambridge (England).

(Eingegangen am 15. Februar 1926.)

Darf ich einige Bemerkungen über die interessante Arbeit von Herrn Sirk machen?

Die Übereinstimmung zwischen den Werten für ν (thermisch) und ν (Lindemann) ist sehr unregelmäßig und steht nur in einer losen Beziehung zu den Kristalleigenschaften. Während es sich zeigt, daß die Übereinstimmung für Blei — und auch für Silber — sehr gut ist, beträgt der Unterschied der ν-Werte für Aluminium (ebenfalls flächenzentriert kubisch) ungefähr 10 Proz. Die Abweichung tritt gewöhnlich bei Grundstoffen auf, deren Schmelzpunkt hoch liegt, obgleich man Ausnahmen leicht zeigen kann (z. B. Aluminium, wie bereits erwähnt).

Im allgemeinen ist ν (thermisch) $> \nu$ (Lindemann). Daher sind die p-Werte in Gleichung (9) in der Mehrzahl der Fälle wahrscheinlich zu groß, aber ein Blick auf Gleichung (8) zeigt, daß dies nur eine geringe Wirkung auf $\frac{1}{\nu^*}\left(\frac{d\nu^*}{dp}\right)_s$ ausübt. Diese ist jedenfalls ganz unzulänglich, um den schließlichen Widerspruch zu erklären (S. 898).

Es würde sehr wertvoll sein, die Berechnung für niedrigschmelzende Grundstoffe auszuführen. Man könnte dann eine bedeutende Verbesserung erwarten.

Wenn man die Ausdrücke (3) und (8) gleichsetzt, so muß die (T, p)-Kurve einen Inflexionspunkt bei $\gamma = \frac{1}{3\varrho}$ haben, was mit einem konstanten γ für alle Körper nicht verträglich ist. Endlich ist es klar, daß die Grüneisenschen und Lindemannschen Vorstellungen niemals zu Gleichungen führen werden, welche vollständig in Einklang stehen.

---

[1]) ZS. f. Phys. **33**, 894, 1925.

Variationsprinzip und Quantenbedingung in der neuen Quantenmechanik.

Von **Kornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 1. März 1926.)

Das Hamiltonsche Prinzip der neuen Quantenmechanik und die Quantenbedingung haben nicht als zwei getrennte, voneinander unabhängige Prinzipien zu gelten, in dem Sinne, als würde die Quantenbedingung die Freiheiten der Anfangsbedingungen des dynamischen Problems a posteriori einschränken. Sie ist vielmehr eine a priori Forderung, die bei der Variation die Rolle einer Nebenbedingung spielt. Die Energiematrix erscheint dabei als Lagrangescher Multiplikator.

Die Bewegungsgleichungen der neuen Quantenmechanik werden aus einem Hamiltonschen Prinzip abgeleitet, das formal dem Hamiltonschen Prinzip der klassischen Mechanik nachgebildet ist. An die Form dieses Prinzips läßt sich eine einfache Bemerkung anknüpfen, die für das prinzipielle Verständnis und die innere Geschlossenheit der Theorie nicht ohne Bedeutung sein dürfte.

Soweit es sich um einen einzigen Freiheitsgrad handelt, wird das Hamiltonsche Prinzip der Quantenmechanik nach Born-Jordan[1]: Zur Quantenmechanik I, Gleichung (34), in folgender Weise formuliert: Es soll die Diagonalsumme

$$D\,(p\dot{q} - H(p, q)) \tag{1}$$

zu einem Extremum gemacht werden bei freier Variation der Matrizen p und q.

Da wir für $\dot{q}$ schreiben können:

$$\dot{q} = Wq - qW, \tag{2}$$

wo W die Energiematrix ist, so tritt im Wirkungsprinzip der Ausdruck

$$p\dot{q} = pWq - pqW \tag{3}$$

auf, und wenn wir berücksichtigen, daß bei der Diagonalsummenbildung eine zyklische Vertauschung vorgenommen werden darf, erkennen wir, daß wir statt (1) auch schreiben dürfen:

$$D\,(W(qp - pq) - H(p, q)) = \text{Extremum}. \tag{4}$$

Die Matrix W soll bei der Variation als eine Konstante betrachtet werden.

Die auffallende Eigentümlichkeit, daß im Wirkungsprinzip dieselbe Kombination $pq - qp$ auftritt, die auch in die Quantenbedingung eingeht, läßt sich nun überaus einfach interpretieren. Wir dürfen die

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925.

p- und q-Matrizen von Anfang an nicht als frei zu variierende Funktionen betrachten, da nur solche p und q in Frage kommen können, die der Quantenbedingung

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i} 1$$

genügen. Wir haben es hier also zu tun mit einem Variationsproblem, dem eine Nebenbedingung vorgeschrieben ist.

Es sei folgendes Variationsproblem vorgelegt. Gegeben sei eine Hamiltonsche Funktion $H(p, q)$. Es soll die Diagonalsumme:

$$D(H(p, q)) = \text{Extremum} \tag{5}$$

werden, wenn p und q der Nebenbedingung

$$pq - qp = \text{gegeben} \tag{6}$$

genügen. Nach der klassischen Methode, wie man Nebenbedingungen zu berücksichtigen hat, haben wir nach Lagrange jede Nebenbedingung mit einem unbekannten Faktor λ_i zu multiplizieren und zur Wirkungsfunktion zu addieren. Die so modifizierte Wirkungsfunktion behandeln wir dann wie bei einem freien Variationsproblem, wobei die λ_i als Konstanten zu betrachten sind.

Wenn die Nebenbedingung in Form einer Matrix vorgeschrieben ist, so bedeutet das so viel Bedingungsgleichungen, wie die Matrix Elemente hat. Die Bedingung

$$U = \text{gegeben}$$

bedeutet in Elemente aufgelöst die Nebenbedingungen:

$$u_{ik} = \text{const.}$$

Die Modifikation, die wir am Wirkungsprinzip vorzunehmen haben, bedeutet also jetzt die Addition der Summe:

$$\sum_{i,k} \lambda_{ki} u_{ik}. \tag{7}$$

Betrachten wir die Größen λ_{ik} als Elemente einer Matrix W, so haben wir es hier offenbar mit der Diagonalsumme des Produktes WU zu tun

$$\sum_{i,k} \lambda_{ki} u_{ik} = D(UW) = D(WU). \tag{8}$$

Als Lagrangescher Multiplikator erscheint also jetzt eine Matrix W, und die Wirkungsfunktion ist um die Diagonalsumme des gebildeten Produktes zu vergrößern. In unserem Falle ist:

$$U = pq - qp, \tag{9}$$

und so entsteht aus dem Variationsproblem (5) mit der Nebenbedingung (6) das **freie Variationsproblem**:

$$D(H(p,q) + W(pq - qp)) = \text{Extremum}, \tag{10}$$

wobei die Matrix W als gegeben zu gelten hat und a posteriori so zu bestimmen ist, daß die Nebenbedingung (6) erfüllt wird. Ein Vergleich mit (4) und rückwärts bis (1) zeigt, daß wir so genau zur **Born-Jordanschen** Formulierung des **Hamiltonschen** Prinzips der neuen Quantenmechanik zurückkommen.

Wir sind damit zu einer wesentlich neuen Auffassung über die Bedeutung der Quantenbedingung gelangt. Seit Aufstellung der Quantentheorie war man gewohnt, der Quantenbedingung die Rolle einer gewissen **Auswahl** in den dynamisch möglichen Bahnen zuzuschreiben, in dem Sinne, als würden die vom **Hamiltonschen** Prinzip noch frei gelassenen Anfangsbedingungen durch die Quantenbedingung eingeschränkt werden. Es schien also eine gewisse mathematisch nicht gut verständliche „Überbestimmung" des Variationsproblems vorzuliegen, deren innerer Sinn immer rätselhaft blieb. Im Lichte der neuen Quantenmechanik können wir der Quantenbedingung einen ganz anderen Sinn beilegen. Die Quantenbedingung bedeutet eine a priori zu stellende Forderung in bezug auf die durch das Wirkungsprinzip zu bestimmenden Funktionen und ist darum als eine **Einschränkung der freien Variationsmöglichkeiten** aufzufassen. Sie spielt bei der Variation die Rolle einer **Nebenbedingung**, und nicht die einer nachträglichen Einschränkung der durch das Variationsproblem gelassenen Freiheiten.

Die veränderte Fassung, die wir hier dem Problem gegeben haben, ist für die Resultate vorerst noch insofern belanglos, als sie zu denselben Bewegungsgleichungen führt und darum im Prinzip nichts Neues zu geben scheint. Wir wollen aber beachten, daß jetzt die Energiematrix W und die „Quantenmatrix" U (so wollen wir der Kürze halber die Matrix $pq - qp$ bezeichnen) gewissermaßen ihre Rollen vertauscht haben. In der ursprünglichen Theorie wird W als Diagonalmatrix vorausgesetzt und daraus bewiesen, daß auch U eine Diagonalmatrix sein muß. Für uns gilt umgekehrt U als gegebene Größe, und wir müssen die Diagonaleigenschaft von W erschließen. Nun ist ja der aus den Bewegungsgleichungen folgende „Energiesatz"

$$UW - WU = 0 \tag{11}$$

in bezug auf U und W reziprok. Er besagt lediglich, daß U und W dieselben Hauptachsenrichtungen haben, wenn also die eine Matrix auf

ihre Hauptachsen transformiert ist, so ist es auch die andere. Diese Hauptachsentransformation ist aber nur so lange eindeutig durchzuführen, solange alle Hauptachsen voneinander verschieden sind. Treten „Entartungen“ infolge „mehrfacher Eigenwerte“ ein, so werden die Folgerungen aus Gleichung (11) für die entsprechenden Hauptachsenrichtungen naturgemäß illusorisch, da diese Richtungen nicht mehr eindeutig festliegen. Wenn wir von W auf U schließen wollen, tritt die Schwierigkeit nur bei mehrfachen Eigenwerten der Energiematrix auf, die im allgemeinen leicht zu umgehen sein werden. Wollen wir aber von U auf W schließen, so liegen die Verhältnisse besonders ungünstig, da die Matrix U der Quantenbedingung gemäß lauter gleiche Hauptachsen haben soll, also im höchsten Grade entartet ist.

Aus diesem Grunde wird es jetzt nicht möglich sein, die Diagonaleigenschaft von W zu erschließen, und in der Tat wird die Matrix W nur bis auf die Größe ihrer Hauptachsen festgelegt, darf aber im übrigen noch eine ganz willkürliche Orientierung haben. Wir sehen das folgendermaßen ein. Erinnern wir uns an die Tatsache, daß eine Matrix wie ein Tensor zweiter Ordnung in einem unendlich viel dimensionalem Raume gedeutet werden kann, in dem Sinne, daß die Elemente p_i^k der Matrix als die gemischten Komponenten dieses Tensors zu betrachten sind [1]). Der Produktbildung aus zwei Matrizen entspricht die Multiplikation und nachherige Verjüngung der zugeordneten Tensoren, was wieder zu einem Tensor zweiter Ordnung führt. Der Diagonalsumme entspricht die „Spur“ des zugeordneten Tensors — also die Verjüngung, angewandt auf den Tensor selbst — und liefert damit einen Skalar, der gegenüber beliebigen linearen Transformationen der Koordinaten invariant bleibt. Da im Wirkungsprinzip gerade eine solche Diagonalsummenbildung auftritt, dürfen wir offenbar eine beliebige Koordinatentransformation vornehmen, ohne an der zu variierenden Funktion etwas zu ändern [2]). Soll nun U gleich der Einheitsmatrix sein, so bleibt auch sie gegenüber beliebigen Koordinatentransformationen invariant. Haben wir also durch irgend ein p, q unserem Wirkungsprinzip Genüge getan, so bleibt das Extremum samt

---

[1]) Siehe die Ausführungen des Verfassers S. 826 in der ZS. f. Phys. **35**, 812, 1926.

[2]) Von dieser Tatsache können wir Gebrauch machen, um die gegebene Matrix U immer in die Diagonalform zu bringen, falls sie in irgend einer nichtdiagonalen Form vorliegen würde. Wir führen dann vorerst ein neues Koordinatensystem ein, so, daß U auf seine Hauptachsen transformiert wird. Wir erkennen hieraus, daß es keine Einschränkung der Allgemeinheit bedeutet, wenn wir die gegebene Matrix U a priori als Diagonalmatrix voraussetzen.

der Nebenbedingung auch dann bewahrt, wenn wir mit p und q beliebige lineare Transformationen vornehmen, die einer Koordinatentransformation entsprechen. War W ursprünglich eine Diagonalmatrix, so bekommt sie jetzt eine beliebige Orientierung.

Eine so weitgehende Freiheit in der Lösung unseres Problems entspricht offenbar nicht den wirklichen Verhältnissen. Wir stoßen hier wieder auf dieselbe Schwierigkeit, die wir auch bei der feldmäßigen Formulierung der Theorie infolge der singulären Stellung des Einheitkernes empfunden haben [1]). Damit wir die unendlichen Matrizen als Grenzfälle von endlichen auffassen können, wie es in der Theorie der Integralgleichungen geschieht, muß die Diagonalsumme der Matrix U zu Null werden, während sie bei der „scharfen" Form der Quantenbedingung ins Unendliche wächst. Wir müssen also an allen Diagonalgliedern kleine Abweichungen vornehmen, die noch bis zu beliebig vielen Gliedern beliebig klein bleiben können, schließlich aber zu starken Abweichungen führen müssen. Es ist so ähnlich, als wenn wir ein beliebiges Stück einer Geraden durch einen Kreisbogen entsprechend kleiner Krümmung beliebig gut approximieren, obwohl im weiteren Verlauf der Geraden die Abweichungen natürlich immer merklicher werden. Auch in die Born-Jordansche Quantenbedingung scheint es prinzipiell nötig zu sein, eine gewisse „Krümmung" einzuführen, sowohl mit Rücksicht auf die feldmäßige Formulierung der Theorie, um die singulären Eigenschaften des Einheitskernes zu umgehen, wie auch in Hinblick auf die hier entwickelte Auffassung der Quantenbedingung als Nebenbedingung bei der Variation, um die weitgehende Unbestimmtheit, die sonst in der Lösung übrigbleiben würde, zu eliminieren. Von beiden Seiten her werden wir also dazu gedrängt, die in der Born-Jordanschen Quantenbedingung auftretende Einheitsmatrix als eine Entartung aufzufassen, und an ihre Stelle eine Matrix zu setzen, die lauter wohldefinierte Hauptachsenrichtungen und demgemäß lauter voneinander verschiedene Hauptachsen besitzt [2]).

Wir wollen also von nun an die Quantenmatrix als eine gegebene nichtentartete Diagonalmatrix voraussetzen und können dann aus der Energiegleichung (11) sofort die Diagonaleigenschaft der Energiematrix erschließen. Wir haben damit den Anschluß an die Born-Jordansche Theorie, soweit nur ein einziger Freiheitsgrad in Frage kommt, erreicht.

[1]) Siehe in der zitierten Arbeit des Verfassers S. 819 und 828.

[2]) Ein Beispiel für eine solche Matrix, welche die Einheitsmatrix praktisch beliebig gut ersetzen kann, hat Verfasser in seiner zitierten Arbeit gegeben, siehe S. 829.

Eine interessante Problemstellung ergibt sich, wenn wir zu Systemen mit mehreren Freiheitsgraden übergehen. A priori wäre man geneigt, für jeden einzelnen Freiheitsgrad eine Quantenbedingung vorzuschreiben. Dann hätten wir also die Matrizen

$$p_k q_k - q_k p_k = \text{gegeben} \tag{12}$$

zu betrachten. Bei Born-Heisenberg-Jordan „Zur Quantenmechanik II“ [1]), Kap. 2, Gleichung (3), S. 573, wird sogar ein viel weitergehendes System von Bedingungsgleichungen vorgeschrieben.

Wir hätten also jetzt so viel Nebenbedingungen, wie Freiheitsgrade da sind. Nach der Methode von Lagrange müßten wir jede einzelne Nebenbedingung mit ihrem eigenen Multiplikator versehen, und so würde jeder Freiheitsgrad ihre eigene Energiematrix W_k erhalten. Es wäre dann im allgemeinen nicht einmal mehr möglich, diese W_k als Diagonalmatrizen vorauszusetzen. Die allgemeinen Bewegungsgleichungen (2), Kap. 2, nach Born-Heisenberg-Jordan [2]), verlangen aber eine bestimmte Energiematrix W. Daraus folgt, daß wir auch bei mehreren Freiheitsgraden nur eine einzige Quantenbedingung voraussetzen dürfen. Wir haben unsere Quantenmatrix folgendermaßen zu verallgemeinern:

$$U = \sum_k (p_k q_k - q_k p_k) \tag{13}$$

und haben als Quantenbedingung wieder die Voraussetzung:

$$U = \text{gegeben} = \text{Diagonalmatrix}. \tag{14}$$

Dann folgen jetzt einerseits die richtigen Bewegungsgleichungen, andererseits infolge der auch jetzt gültigen Energierelation (11) die Diagonaleigenschaft von W. Im Gegensatz dazu würde bei Einführung von mehreren Quantenbedingungen die Einheitlichkeit der Energiematrix verlorengehen und die allgemeine Gültigkeit des Energiesatzes in Frage gestellt werden.

Wenn wir die unendlichen Matrizen durch endliche Matrizen n-ter Ordnung approximieren dürfen, wie wir das voraussetzen wollen, so erkennen wir, daß wir normalerweise ebensoviel Unbekannte zu bestimmen haben, wie Gleichungen zur Verfügung stehen [3]). Denn zu bestimmen

---

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

[2]) l. c. S. 573.

[3]) Die Freiheit in den Phasenkonstanten der q_{ik} findet darin ihren Grund, daß die p_{ik} und q_{ik} komplexe Werte annehmen dürfen, oder, wie wir auch sagen können, daß zu jedem Eigenwert zwei Eigenfunktionen gehören: eine Sinus- und eine Kosinusfunktion.

sind die $2n^2$ Elemente der f Matrizen p_k und q_k (f = Anzahl der Freiheitsgrade) und die n Energieniveaus. Zu befriedigen sind demgegenüber die $2n^2$ mal f Bewegungsgleichungen und die n der Quantenbedingung korrespondierenden Gleichungen. Von den letzteren sind allerdings nur $n-1$ voneinander unabhängig, weil die Bedingung

$$D(pq - qp) = 0$$

immer automatisch erfüllt ist. Andererseits kommen aber in den Bewegungsgleichungen immer nur die Differenzen $W_i - W_k$ vor, wodurch eigentlich nur $n-1$ W_i-Werte zur Verfügung stehen, während das „Nullniveau" unbestimmt bleibt. Wir sehen also, daß bei endlichen approximierenden Systemen die Voraussetzung der einen Quantenbedingung (14) gerade genügt, um dem Problem die mathematisch plausible Bestimmtheit zu geben.

Wenn bei Born-Heisenberg-Jordan trotz der überzähligen Quantenbedingungen keine Überbestimmung des Problems auftritt, so liegt das daran, daß sie gerade jene Entartung des Einheitskernes ausnutzen, die wir für die Quantenmatrix schon bei unseren Betrachtungen über die Systeme mit einem Freiheitsgrad ausgeschlossen haben, um eine Unterbestimmung der Lösung zu vermeiden. In der Tat ist die kanonische Transformation, die sie in der Störungstheorie anwenden, nichts anderes, wie eine Transformation des Koordinatensystems (in der Deutung der Matrizen als Tensoren), und eine solche kommt für uns nicht mehr in Frage, sobald einmal die Quantenmatrix, von der wir ja voraussetzten, daß sie nicht entartet sein soll, auf ihre Hauptachsen transformiert ist.

Der charakteristische Unterschied zwischen den beiden Auffassungen tritt schon bei der Behandlung eines gekoppelten Systems untereinander unabhängiger harmonischer Oszillatoren (mit verschiedenen Eigenfrequenzen) deutlich zutage. Wir müssen unsere Quantenbedingung in der Form

$$U = \sum_k (p_k q_k - q_k p_k) = \frac{h}{2\pi i} 1 \qquad (15)$$

präzisieren, wobei wir aber im Sinne des vorher Gesagten die rechte Seite nur approximativ gelten lassen wollen, unter Ausschaltung der Entartung. Bei Born-Heisenberg-Jordan werden die Schwingungen der einzelnen Oszillatoren einfach superponiert. Nach der hier entwickelten Auffassung kann nur irgend einer von den Oszillatoren auf einmal schwingen, während alle anderen ruhen, oder es können beliebige Teilschwingungen eines Oszillators durch Teilschwingungen eines anderen (oder von mehreren anderen) ersetzt werden. Es treten dabei alle Energie-

niveaus auf, die auch bei der anderen Betrachtung vorkommen, aber nicht alle gleichzeitig, sondern als Superposition von verschiedenen Lösungsmöglichkeiten. Ein solches System dürfte für eine statistische Zusammenfassung aller seiner Phasen wahrscheinlich noch dieselbe Rolle spielen, wie das durch gleichzeitige Superposition entstandene System. Wenn hier im Endergebnis der Unterschied noch latent bleibt, so ist jedoch zu erwarten, daß bei jeder Abweichung von dem reinen Superpositionsprinzip — wenn also die Hamiltonsche Funktion nicht mehr in eine Summe voneinander unabhängiger Funktionen $H_k(p_k, q_k)$ zerfällt, sondern gegenseitige Störungen auftreten — die beiden Auffassungen zu verschiedenen Resultaten führen müssen und an der Erfahrung geprüft werden können.

Wir wollen zum Schluß noch bemerken, daß auch in der vom Verfasser erstrebten feldmäßigen Formulierung der Theorie die Energiefunktion $W(s, \sigma)$ und die „Quantenfunktion" $U(s, \sigma) = (pq - qp)(s, \sigma)$ nach dem Obigen ihre Rollen vertauschen müssen. Nicht die Energiefunktion haben wir als den gegebenen konstituierenden Kern aufzufassen, sondern die Quantenfunktion, und sie hat uns dasjenige System von Eigenfunktionen zu liefern, nach denen die anderen Funktionen entwickelt werden sollen. Als fundamentaler Kern $K(s, \sigma)$ hat nicht die Energiefunktion $W(s, \sigma)$ zu gelten, wie wir das in unserer ersten Untersuchung angenommmen haben, sondern die Quantenfunktion $U(s, \sigma)$. Die Theorie gewinnt dadurch offenbar sehr an innerer Geschlossenheit. In der Tat kommt ja der Quantenbedingung gerade die Rolle zu, eine gewisse Funktion, die „Quantenfunktion", in extenso festzulegen und dadurch einen aufbauenden Kern zu liefern, der a priori gegeben ist, während die Energiefunktion je nach Wahl der zugrunde gelegten Hamiltonschen Funktion erst a posteriori herauskommt.

Nur dürfen wir eben auch hier die Born-Jordansche Formulierung der Quantenbedingung nicht unmittelbar ins feldmäßige übertragen, ohne einen entsprechenden Grenzübergang zu vollziehen. Denn der „Einheitskern" als solcher ist infolge seiner entarteten Eigenschaften praktisch nicht zu verwerten. Es fällt aber nicht schwer, die hier auftretende Singularität im Sinne einer beliebig weitgehenden Approximation durch reguläre Funktionen auch dann zu beheben, wenn die Singularität im Grenzfall tatsächlich notwendigerweise auftreten müßte. Wir möchten hier ein Beispiel aus der Feldtheorie der partiellen Differentialgleichungen anführen, das geeignet sein dürfte, die hier vorliegenden Verhältnisse dem physikalischen Verständnis deutlicher vor Augen zu führen. Wenn

es sich um die Lösung einer partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung handelt, z. B. um die Lösung der gewöhnlichen Potentialgleichung

$$\Delta \varphi = -4\pi\varrho,$$

so suchen wir eine „Greensche Funktion“ als lösenden Kern, mit dessen Hilfe die Lösung in Form eines Feldintegrals zu gewinnen ist. Die „Ladung“ $\varrho\ (s, \sigma)$ dieser Funktion ist nun eine diskontinuierliche Funktion genau von dem Charakter des Einheitskernes. Sie verschwindet nämlich überall mit Ausnahme des Punktes $s = \sigma$, wo sie unendlich wird von einer bestimmten Ordnung. In der Tat ist ja die Greensche Funktion eine Lösung der homogenen Gleichung

$$\Delta \varphi = 0$$

(also $\varrho = 0$), und zwar eine überall reguläre Lösung, nur mit Ausnahme des einen Punktes $s = \sigma$, wo eine Singularität von der Art eines einfachen Poles auftritt. Diese Singularität des Greenschen Kernes können wir aber praktisch entfernen, indem wir die „Punktladung“ auf einen beliebig kleinen, wenn nur endlichen Bereich verteilen und dadurch an Stelle des Greenschen Kernes einen überall regulär bleibenden Kern setzen, der im Limes in den Greenschen Kern übergeht und ihn praktisch ersetzen kann. Ebenso dürfen wir auch die in der Quantenbedingung zum Ausdruck kommende „Punktladung“ durch eine Ladungsverteilung von endlicher Ausdehnung und dementsprechend überall endlich bleibender Dichte ersetzen und das bedeutet, daß wir den Einheitskern durch einen approximierenden Kern ersetzen, der überall regulär bleibt und zu dem ein unendliches System von Eigenfunktionen mit lauter verschiedenen Eigenwerten zu konstruieren ist. In diesem Sinne wollen wir unsere Auffassung motivieren, die Quantenfunktion $U\ (s, \sigma)$ als einen nichtentarteten Kern zu betrachten und vorauszusetzen, daß durch sie ein eindeutig bestimmtes unendliches System von orthogonalen Eigenfunktionen mitgebracht wird, mit lauter verschiedenen Eigenwerten. Ein Unterschied gegenüber dem angeführten Beispiel besteht nur in dem Punkte, daß wir bei der Quantenfunktion immer auch auf das Erfülltsein der Gleichung

$$\int U(s, s)\, ds = 0$$

achten müssen.

Frankfurt a. M., Februar 1926.

Über die kritischen Spannungen von Emanation.

Von F. Struwe in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1926.)

Es wird gezeigt, daß von den von Turner berechneten Ionisierungsspannungen für Em der Wert 27,5 Volt viel zu hoch, aber auch 4,66 Volt nicht sehr wahrscheinlich ist. Es besteht eine lineare Abhängigkeit der kritischen Spannungen des Ar, Kr und Xe von der Periodennummer sowie von der Ordnungszahl, die eine Extrapolation folgender Werte für Em ermöglicht: 1. Anregungsspannung: 6,7 bzw. 5,5 Volt, 2. Anregungsspannung: 8,4 bzw. 7,2 Volt, Ionisierungsspannung: 9,5 bzw. 8,0 Volt. Alle vorliegenden Werte für die Ionisierungsspannungen werden an dem Moseleyschen Gesetz für die P_{III}-Niveaus geprüft.

Über die Anregungsspannungen von Em liegen bisher keine Angaben vor, von der Ionisierungsspannung nur eine Berechnung von Turner[1]). Dieser fand eine lineare Abhängigkeit des Quantendefekts von der Ordnungszahl innerhalb ein und derselben Gruppe des periodischen Systems[2]) und ermittelte so durch Extrapolation in der Edelgasgruppe die Ionisierungsspannung $V_J = 27{,}5$ Volt. Hierbei nimmt er für die äußerste Elektronenschale der Em die Hauptquantenzahl 10 an. Für den Fall, daß diese 11 betragen sollte, berechnet er $V_J = 4{,}66$ Volt.

Zunächst seien diese Werte unter Benutzung der neuesten Messungen der Ionisierungsspannungen für Ar, Kr und Xe von Hertz und Kloppers[3]) (siehe Tabelle 1) umgerechnet — Turner hatte die Messungen von Déjardin[4]) zugrunde gelegt —; es ergibt sich dann: $V_J =$ etwa 31,0 Volt bzw. $V_J = 4{,}9$ Volt.

Wenn schon die für die Außenschalen benutzten Hauptquantenzahlen 10 oder 11 (statt 6) für Em, 7 (statt 5) für Xe, 5 (statt 4) für Kr mit den üblichen Anschauungen nicht im Einklang sind, so wollen uns die Ergebnisse von Turner besonders deshalb nicht sehr glaublich erscheinen, weil seine Funktion für He nicht gilt und, da er nur für He, Ne und Ar die üblichen Bohrschen Quantenzahlen benutzt, schließlich die im Falle der Edelgase gefundene Linearität nur auf den zwei Werten für Ne und Ar basiert.

Ferner zeigen die experimentell ermittelten Ionisierungs- und Anregungsspannungen (V_J bzw. V_A) der Edelgase He bis Xe (Tabelle 1) eine ständige Abnahme mit steigender Ordnungszahl, was auch durchaus

---

[1]) Turner, Phil. Mag. (6) **48**, 1010, 1924.
[2]) Derselbe, ebenda **48**, 384, 1924.
[3]) Hertz und Kloppers, ZS. f. Phys. **31**, 463, 1925.
[4]) Déjardin, C. R. **178**, 1069, 1924.

plausibel ist; denn die Arbeit der Hebung oder völligen Loslösung eines Elektrons aus der äußersten Schale muß sich bei gleicher Ladung des übrigbleibenden Atomrumpfes mit zunehmendem Radius dieser Schale verringern. Für Em müssen also die kritischen Spannungen unbedingt kleiner sein als die entsprechenden für Xe, so daß der Turnersche Hauptwert $V_J = 27{,}5$ (korr.: 31,0) Volt, der selbst $V_J = 24{,}5$ Volt für He übertrifft, unmöglich zutreffen kann.

Jenen Werten mag daher eine andere Berechnung der Ionisierungsspannung und zugleich der ersten und zweiten Anregungsspannung von Em gegenübergestellt werden.

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der kritischen Spannungen der Edelgase (aus Tabelle 1) von der Periodennummer. Wie man sieht, sind die Kurven von gleichem Habitus wie die entsprechenden Kurven für viele andere Eigenschaften (Schmelzpunkte usw.) von Elementen oder analogen Verbindungen einer und derselben Gruppe des periodischen Systems: die beiden ersten Perioden weichen stärker von den übrigen ab; von der dritten Periode an wird die Funktion nahezu linear. Die Abweichung von der Linearität ist aber in vorliegendem Falle ganz außerordentlich gering — für die erste Anregungsspannung (Kurve *A*) ± 0, für die zweite (Kurve *B*) $\pm$ 0,025, für die Ionisierungsspannung (Kurve *D*) $\pm$ 0,075 Volt —, so daß es wohl erlaubt sein dürfte, die entsprechenden Werte für Em zu extrapolieren. Tabelle 2 zeigt unter I die gemessenen, unter II die für genau linearen Kurvenverlauf sich ergebenden Spannungswerte in Volt, unter III die Differenzen I — II. Dann folgen für Em die Werte der untersten Zeile.

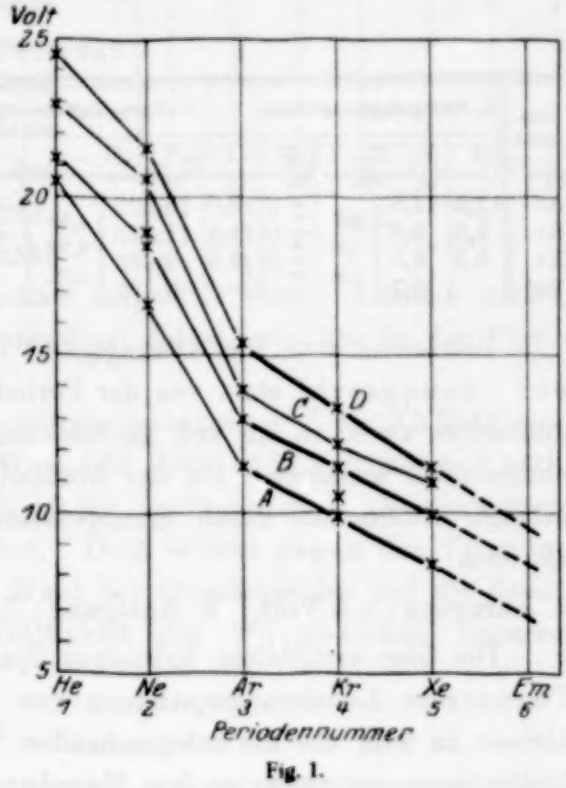


Fig. 1.

Für Kr liegt ein Spannungswert mehr vor als für Ar und Xe, so daß bei der Zuordnung irgend ein Kr-Wert unberücksichtigt bleiben

Tabelle 1.

	He Volt	Ne Volt	Ar Volt	Kr Volt	Xe Volt
V_A	20,55 [1][2])	16,65 [4])	11,5 [1])	9,9 [1])	8,3 [1])
	21,2 [2])	18,45 [4]), 18,6 [3])	13,0 [1])	10,5 [1])	9,9 [1])
	22,9 [2])	18,9 [3])	13,9 [1])	11,5 [1])	11,0 [1])
	—	20,6 [3])	—	12,1 [1])	—
V_J . .	24,5 [1])	21,6 [3])	15,4 [1])	13,3 [1])	11,5 [1])

mußte. Hierfür kam nur der Wert 10,5 Volt in Frage, da außer den drei vorgenannten Werten, die sich in der angegebenen Weise zuordnen lassen (Fig. 1, Kurve, *A*, *B*, *D*), nur noch der Wert 12,1 Volt übrigbleibt, der zusammen mit den dritten Anregungsspannungen von Ar und Xe immer noch einen annähernd linearen Verlauf ergibt (Kurve *C*).

Tabelle 2.

Element	1. Anregungsspannung			2. Anregungsspannung			Ionisierungsspannung		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Ar	11,5	11,5 (1,6)	± 0	13,0	13,025 (1,55)	— 0,025	15,4	15,325 (1,95)	+ 0,075
Kr	9,9	9,9 (1,6)	± 0	11,5	11,475 (1,55)	+ 0,025	13,3	13,375 (1,95)	— 0,075
Xe	8,3	8,3 (1,6)	± 0	9,9	9,925 (1,55)	— 0,025	11,5	11,425 (1,95)	+ 0,075
Em	—	6,7	—	—	8,375	—	—	9,475	—

Betrachtet man die Abhängigkeit der kritischen Spannungen von der Odnungszahl statt von der Periodennummer, so bleibt die genaue Linearität zwischen Ar und Xe bestehen, da beide Perioden je 18 Ordnungszahlen umfassen. Da der Abstand Xe bis Em 32 Ordnungszahlen beträgt, erhält man durch Extrapolation für Em etwas kleinere Werte als oben:

1. Anregung: 5,5 Volt, 2. Anregung: 7,2 Volt, Ionisierung: 8,0 Volt.

Die hier ermittelten kritischen Spannungen, ebenso die kleinere Turnersche Ionisierungsspannung von Em erfüllen obige Forderung, kleiner zu sein als die entsprechenden Werte für Xe. Man könnte die Ionisierungsspannungen an dem Moseleyschen Gesetz für die P_{III}-Niveaus der Elemente höherer Ordnungszahlen als 86 (Em) prüfen. Leider sind diese Niveauwerte nur für U und Th bestimmt und ihre Beträge noch

[1]) Hertz und Kloppers, ZS. f. Phys. **31**, 463, 1925.

[2]) Franck und Knipping, ebenda **1**, 320, 1920; Phys. ZS. **22**. 447, 1921; korrigiert nach Franck, ZS. f. Phys. **11**, 155, 1922.

[3]) Hertz und Scharp de Visser, ebenda **31**, 470, 1925; Physica **5**, 41, 1925.

[4]) Hertz, Versl. Amsterdam **31**, 249. 506, 1922; ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923.

so unsicher, daß eine klare Entscheidung zwischen den verschiedenen Ionisierungsspannungen nicht möglich ist. Immerhin ersieht man aus Fig. 2, daß der dem Turnerschen Hauptwert 27,5 (korr.: 31,0) Volt entsprechende $\sqrt{v/R}$-Wert allen vorliegenden P_{III}-Werten widerspricht. Die Kurven stellen die $\sqrt{v/R}$-Werte der P_{III}-Niveaus dar: Kurve I nach Coster[1]) U: $\sqrt{1{,}8}$, Th: $\sqrt{1{,}6}$; Kurve II nach Hjalmar[2]) aus den N-Serien U: $\sqrt{2{,}4}$, Th: $\sqrt{1{,}6}$; Kurve III nach Hjalmar[3]) aus den M-Serien U: $\sqrt{2{,}1}$, Th: $\sqrt{2{,}1}$. Auch Kurve III widerspricht natürlich dem Wert 27,5 (31,0) Volt, wenn sie überhaupt zu Recht besteht. Denn eine Konstanz der P_{III}-Niveaus würde (wie bei den seltenen Erden die der O-Niveaus) ihre Ursache darin haben, daß mit steigender Ordnungszahl eine tiefer liegende Elektronenschale aufgefüllt wird. Alsdann müßte Kurve III von Th an bis Em unbedingt fallen, wie das in der Figur angedeutet ist.

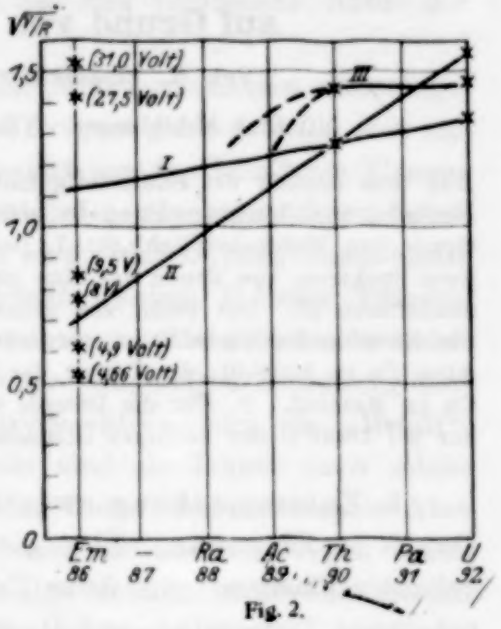


Fig. 2.

Für die hier ermittelten Ionisierungsspannungen 8 bis 9,5 Volt, und für den kleineren Turnerschen Wert 4,66 (korr.: 4,9) Volt läßt sich nach der Figur nur feststellen, daß sie zu den vorliegenden P_{III}-Niveauwerten beide nicht im Widerspruch stehen. Doch spricht gegen den Turnerschen Wert die oben erwähnte Wahl der Quantenzahlen und die damit verbundene Unsicherheit der Gültigkeit der Turnerschen linearen Funktion überhaupt.

Berlin, 23. Februar 1926.

---

[1]) Coster, Naturwiss. **11**, 569, 1923.
[2]) Hjalmar, ZS. f. Phys. **15**, 93, 1923.
[3]) Hjalmar, l. c. S. 91.

Über die Zuordnung von Bandenspektren zu chemischen Stoffen auf Grund von Flammenversuchen.

Von **R. Eisenschitz** und **A. Reis**[1]) in Karlsruhe.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1926.)

Aus dem Einfluß des Sauerstoffgehaltes und der Salzdampfkonzentration auf die Emission von Bandenspektren in gefärbten Flammen ergibt sich mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit: 1. Das Flammenspektrum des Kupfers besteht aus zwei Spektren, von denen das eine einem Oxyd, das andere einem O-freien Träger zuzuordnen ist. Die roten und grünen Calciumbanden sind einem O-freien Träger, die Eisenbanden einem Oxyd zuzuordnen. Der Träger der Ca-Banden enthält ein Atom Ca im Molekül; die Träger der beiden Kupferspektren enthalten je ein Atom Cu im Molekül. 2. Für die Dämpfe des CaO und CuO liegt der Sauerstoffdruck, der bei 1800° C der hälftigen Dissoziation entspricht, zwischen 10^{-4} und 10^{-1} Atm.

1. Zusammenhang zwischen spektraler Intensität und O_2-Druck in Flammen. Über die Abhängigkeit der Strahlungsintensität gefärbter Flammen von deren Gehalt an freiem Sauerstoff bei konstant gehaltener Temperatur- und Bruttokonzentration an zugesetztem Metall liegen bisher keine zuverlässigen Beobachtungen vor[2]). In der vorliegenden Arbeit gelang es, die Existenz und Größenordnung einer solchen Abhängigkeit bei den Flammenspektren des Cu, Ca und Fe festzustellen. Der Einfluß des freien Sauerstoffs kann entweder dadurch erklärt werden, daß sich der Erregungsmechanismus der Flammen mit ihrem O_2-Gehalt ändert oder dadurch, daß bei unverändertem Erregungsvorgang die Konzentration der emittierenden Molekülgattung des „Trägers" in der Flamme beeinflußt wird. Die zweite Annahme ist der rechnerischen Behandlung zugänglich. Für Bandenspektren — in denen im allgemeinen nur sehr geringe Absorption stattfindet — führt sie zu der Folgerung, daß in Flammen gleicher Temperatur die Intensität eines Spektrums proportional der Konzentration seines Trägers ist. Die stark absorbierenden Linien der Serienspektren hingegen ändern bekanntlich ihre Intensität weniger stark mit der Konzentration des Trägers. Die Konzentration des Trägers ist — falls sich Gleichgewicht eingestellt hat — mit dem O_2-Gehalt der Flamme durch das Massenwirkungsgesetz verknüpft.

[1]) Auszug aus der Dissertation von R. Eisenschitz: Über die materiellen Träger der Spektren gefärbter Flammen. Universität München, 1924.

[2]) Am nächsten ist dieser Arbeitsweise Gouy gekommen, Ann. chim. phys. (5) **18**, 84—90, 1879. — Er hat jedoch nicht versucht, die Flammentemperatur konstant zu halten.

Im Zwischengase gemischter und gespaltener Flammen, in welchem keine heftigen chemischen Reaktionen stattfinden, ist eine starke Abhängigkeit des Emissionsmechanismus vom O_2-Gehalt unwahrscheinlich; für die Linien der Alkalien ist sogar die rein thermische Natur der Emission nachgewiesen [1]).

Wenn demgemäß die Intensität der Flammenspektren näherungsweise proportional der Konzentration des Trägers geht, so kann man aus der beobachteten Abhängigkeit der Intensität vom O_2-Gehalt der Flamme auf die Zusammensetzung des Trägers schließen: Spektren, deren Intensität durch Sauerstoff intensiv verstärkt wird, sind Oxyden zuzuordnen, Spektren, die durch Sauerstoff unterdrückt werden, O-freien Trägern. Bei diesen ist in einigen Fällen die Zuordnung zu Metallhydriden wahrscheinlich; im folgenden sollen sie, ohne der endgültigen Zuordnung vorzugreifen, zum Unterschied von den Oxydspektren kurz als „Metall"-Spektren bezeichnet werden. Allgemein sind als Träger auch solche Moleküle in Betracht zu ziehen, die neben ihren Dissoziationsprodukten nur in sehr kleiner Menge vorkommen und auf anderen Wegen bisher nicht nachgewiesen wurden, z. B. zweiatomige Metallmoleküle oder Metallhydride. Die Sicherheit einer Zuordnung ist um so größer, je schärfer sich die vorausgesetze Unabhängigkeit der Erregung vom O_2-Gehalt der Flamme nachweisen läßt. In Flammen der hier verwendeten Art ist völlige Unabhängigkeit der Erregung vom O_2-Gehalt nicht zu erwarten [2]), auch die Versuchsfehler, deren Herabsetzung Schwierigkeiten begegnet, bringen eine erhebliche Unsicherheit mit sich. Infolgedessen wurde darauf verzichtet, die Entscheidung zwischen Metallspektren und Metallhydridspektren durchzuführen und alles Gewicht darauf gelegt, die Entscheidung zwischen Spektren der Metalloxyddämpfe und der O-freien Moleküle sicherzustellen.

2. Experimentelle Methoden. Auf einem rechteckigen gekühlten Viellochbrenner wurden sorgfältig hergestellte Gemische von käuflichem Methan oder Kohlenoxyd, Luft und Sauerstoff bzw. Stickstoff zur Verbrennung gebracht; die Flamme wurde mit einem Glaszylinder gespalten [3]). Das Färben der Flamme erfolgte durch Zerstäubung von Ca- bzw. Cu-Nitratlösungen im elektrischen Funken. Ein in jeder Versuchsreihe

[1]) H. Kohn, Ann. d. Phys. **44**, 749, 1914.

[2]) Unter anderem infolge unvollkommener Gleichgewichtseinstellung in der Flamme, siehe N. Bubnoff, ZS. f. phys. Chem. **88**, 641, 1914.

[3]) Über die Benutzung gemischter und gespaltener Flammen für Probleme der chemischen Spektroskopie, siehe A. Reis, Zur Kenntnis der Flammen, ZS. f. phys. Chem. **88**, 513, 1914.

konstant gehaltener Zweig des Luftstromes führte den Flüssigkeitsnebel vom Zerstäuber zur Flamme, wo er vollständig verdampfte. In Vorversuchen mit photometrischer Beobachtung von Na-Flammen wurde die Konstanz der Flammenfärbung geprüft; bei passender Anordnung der Zerstäubungsvorrichtung zeigte während 20 Minuten Zerstäubungsdauer die Salzkonzentration in der Flamme nur mäßige Schwankungen, die unterhalb 25 Proz. blieben (berechnet aus den erheblich kleineren entsprechenden Helligkeitsschwankungen). Zur Färbung der Flammen mit Eisen wurde dem Frischgas Eisencarbonyldampf beigemengt; hier ist die Konstanz der Fe-Konzentration viel besser gewährleistet als bei Zerstäubung. Die Apparatur wurde sorgfältig halogenfrei gehalten. Bei Kontrollversuchen mit Chlorzusatz wurde eine andere Apparatur und ein anderer Brenner verwendet.

Aus jeder Flamme wurden mittels einer gekühlten Kapillare regelmäßig zwei Gasproben entnommen und in der Buntebürette einer vollständigen Gasanalyse unterworfen. O_2-Gehalte unterhalb 1 Proz. wurden jodometrisch bestimmt [1]). Versuche, bei denen die beiden Gasanalysen abweichende Ergebnisse zeigten, wurden verworfen.

Von jeder Flamme wurde bei horizontaler Durchsicht oberhalb der kleinen Verbrennungskegel eine Schicht des Zwischengases beobachtet, die chemisch, optisch und thermisch durch die ganze Flammendicke praktisch von gleicher Beschaffenheit war. Nur am Flammenrand findet ein Temperaturabfall statt, der bei Beobachtung der schwach absorbierenden Bandenspektren nicht stört. Die Breite der beobachteten Schicht war in allen Flammen einer Versuchsserie nahe die gleiche, ebenso die Gesamtströmungsgeschwindigkeit der Flammengase.

In jedem Versuch wurden zwei Flammen verschiedenen O_2-Gehaltes verglichen, von denen die eine durch jede Versuchsserie nahe konstant gehalten wurde, so daß die ganze Serie in sich vergleichbar ist. Auf absolute Temperaturmessung wurde verzichtet. Dagegen wurde in jedem Versuch ein Temperaturvergleich der beiden untersuchten Flammen durchgeführt, und zwar durch Umkehr der *D*-Linien [2]); hierbei mußte die Mitte der Flamme durch ein Salzkorn angefärbt und die kälteren Flammenränder sorgfältig farblos gehalten werden. Bei der ersten Flamme wurde die Stromstärke eines hinter der Flamme stehenden Nernststiftes auf Verschwinden der *D*-Linien einreguliert (Strahlengang quer zur recht-

[1]) Nach Lubberger, Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1898, S. 695.

[2]) H. Kohn, l. c.

eckigen Flamme); die zweite Flamme wurde dann bei unverändert glühendem Nernststift durch passende Beimengung von Stickstoff auf gleiche Temperatur gebracht, indem die Gaszusammensetzung auf das Verschwinden der *D*-Linien einreguliert wurde. Zum Temperaturvergleich wurden auch die aus der Gasanalyse berechneten kalorimetrischen Temperaturen (1700 bis 1900° C) herangezogen; dieselben stimmten bei den verglichenen Flammen meist innerhalb des Messungsfehlers von $\pm$ 50° überein; bei Unstimmigkeiten wurde der Temperaturvergleich mittels Linienumkehr als richtig angesehen. Die Temperaturgleichheit der beiden Flammen bezieht sich nur auf die Horizontalebene, welche auf den Spalt des für die Linienumkehr verwendeten Spektroskops durch eine Linse abgebildet wurde.

Genau in derselben Flammenhöhe wurde das Absaugen der Gasproben für die Analyse und die Aufnahme der Spektren vorgenommen. Für die Spektralaufnahmen wurde durch einen zweiten Kondensor die Flamme auf den Spalt eines Fuessschen Glasspektrographen (6,5 $\times$ 9 Plattenformat) abgebildet (Strahlengang längs der rechteckigen Flamme). Die Spalthöhe wurde so niedrig gewählt, daß der Intensitätsabfall längs der Spalthöhe gering war. Von den niedrigen Innenkegeln des Viellochbrenners kam niemals Licht in den Spalt. Zur Aufnahme des sichtbaren Spektrums kamen orthochromatische, Perorto Grünsiegelplatten ohne oder mit Rotsensibilation durch Pinachrom und Hauff Ultra-Rapidplatten zur Verwendung.

Von jeder Flamme wurden Aufnahmen meist mit zwei oder drei Expositionszeiten gemacht und zur Kontrolle wiederholt. Außerdem wurden in jedem Versuch nach den Aufnahmen der zweiten Flamme die Aufnahmen der ersten wiederholt; Versuche, bei denen die Wiederholungen einer Aufnahme Unterschiede von unzulässigem Betrage zeigten, wurden verworfen. Durch Abschätzung der Schwärzungen von Aufnahmen verschiedener Flammen auf einer Platte gelangt man zum Intensitätsverhältnis ihrer Strahlung; bei gleicher Strahlungsintensität ist die Schwärzung der Belichtungsdauer nahe proportional. Zum Zwecke eines genauen Vergleiches wurden die Expositionszeiten so gewählt, daß an einer geeigneten Stelle des Spektrums die Aufnahme der beiden Flammen nahezu die gleiche Schwärzung hatte. Daß die Abhängigkeit der Intensität von der Zusammensetzung der Flamme für alle Teile eines Bandenspektrums die gleiche ist, wurde wiederholt geprüft und bestätigt. Die Unsicherheit dieser Schätzung war merklich geringer als der durch zufällige Schwankungen der Flammenzusammensetzung und Färbung verursachte

Unterschied bei Wiederholung einer Aufnahme. Die aus der meist größeren Anzahl Aufnahmen eines Versuches ermittelten Intensitätsverhältnisse wiesen in den genaueren Versuchsreihen eine Streuung von etwa 25 Proz. um den Mittelwert auf. Bei Wiederholung von Versuchen ergab sich, daß der Einfluß der zufälligen Schwankungen der Intensität bereits durch Mittelwertbildung aus den Einzelaufnahmen eines Versuches weitgehend ausgeschaltet wird.

Zur übersichtlichen graphischen Darstellung des Ergebnisses einer Versuchsserie sind im folgenden die O_2-Drucke als Abszissen, die spektralen Intensitäten als Ordinaten in Diagramme in logarithmischen Maßstäben eingezeichnet. Dabei wurde die Intensität derjenigen Flamme, die in nahezu allen Versuchen einer Serie wiederholt wurde, willkürlich gleich Eins gesetzt und im Diagramm durch einen kleinen Kreis gekennzeichnet; die aus den einzelnen Messungen gemittelte Kurve muß natürlich genau durch diesen Punkt hindurchgelegt werden.

3. Beschreibung der Beobachtungen. Vorversuche. Aus mehreren Gründen war es erwünscht, bei nicht zu hohen Temperaturen zu arbeiten. Infolgedessen wurde zunächst geprüft, welche Bandenspektren bei der Temperatur der Bunsenflamme die beiden Bedingungen erfüllen: 1. eine bequem beobachtbare Intensität der Emission im Zwischengase und 2. eine starke Änderung der Intensität mit Änderung des O_2-Gehaltes bei konstant gehaltener Flammentemperatur. Die deutlichsten Effekte zeigten sich bei Cu, Ca und Fe, daher wurden diese Metalle gewählt.

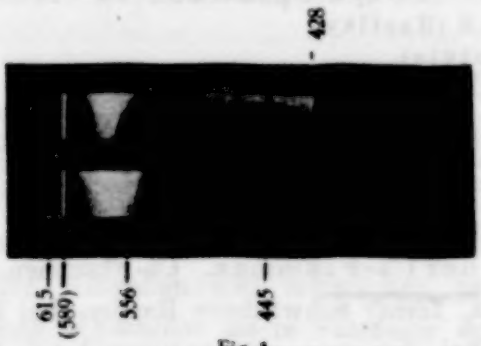
Das Spektrum der Cu-Flammen (Fig. 1 und 2). In unseren Versuchen konnte zum ersten Male scharf nachgewiesen werden, daß das bekannte Flammenspektrum des Kupfers (das auch in elektrischen Entladungen beobachtet wurde) durch Überlagerung zweier Spektren entsteht, von denen das eine in stark oxydierenden Flammen, das andere in stark reduzierenden Flammen bei mäßigen Expositionszeiten ohne Begleitung des anderen auftritt, also aus einem Oxydspektrum und einem „Metall"-Spektrum zusammengesetzt ist. Durch besondere Versuche wurde bewiesen, daß die Aufnahmen frei vom Spektrum des Chlorkupfers waren.

Die Zuordnung der grünen Flammenfärbung des Kupfers zum Chlorkupfer ist ein verbreiteter Irrtum, der von der Beobachtung herrührt, daß nur Cl-haltige Flammen durch hineingehaltenes Kupfermetall grün gefärbt werden. Diese Erscheinung beruht darauf, daß nur bei Gegenwart von Chlor ausreichende Kupfermengen in die Flamme gelangen. Flammen, in denen unzersetztes Chlorkupfer zum Leuchten kommt (bei genügendem Cl-Gehalt), erscheinen dem Auge violett.

Das Oxydspektrum besteht aus verwaschenen Banden im Violett bis Grün, die einem kontinuierlichen Grunde überlagert sind, und aus einigen roten Banden; seine Intensität für das Auge ist im Grün weitaus am stärksten. Es ist das Oxydspektrum, das die bekannte Färbung Cu-haltiger Flammen bewirkt.

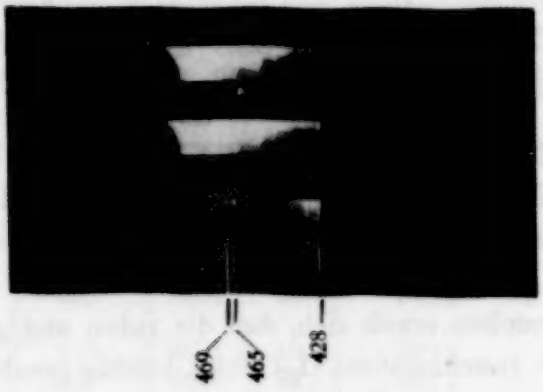
Das „Metall"-Spektrum besteht aus scharfen, deutlich aufgelösten Banden im Blau und Violett. Die „Metall"-Banden sind in zahlreichen

Flammenspektrum des Kupfers.



1. Bei 0,04 Proz. O_2.
2. „ 3 „ O_2.
Panchromatische Platte.
Je 10 Min. Expos.

Fig. 1.



1. Bei 10 Proz. O_2.
2. „ 1 „ O_2.
3. „ 0,01 „ O_2.
Blauempfindliche Platte.
Je 5 Min. Expos.

Fig. 2.

Untersuchungen[1]) als zusammengehöriges Bandensystem erkannt worden; sie wurden im Kohleofen[2]) in Luft- und in H_2-Atmosphäre beobachtet. Die zahlreichen Versuche, auf Grund chemischer Überlegungen eine bestimmte Zuordnung wahrscheinlich zu machen, haben zu widersprechenden Ergebnissen geführt. Heurlinger hat aus der Bandenstruktur das Trägheitsmoment des Trägers errechnet; wegen seiner Kleinheit hat die

[1]) W. Lanzrath, Diss. Bonn 1904; T. Heurlinger, Diss. Lund 1918; E. Bengtsson, ZS. f. Phys. **20**, 229, 1923; R. Frerichs, ebenda **20**, 170, 1923, daselbst Besprechung der älteren Literatur; R. Mecke, ebenda **28**, 261, 1924.

[2]) A. S. King, Ann. d. Phys. **16**, 360, 1905; Astrophys. Journ. **27**, 361, 1908.

Zuordnung zu CuH einige Wahrscheinlichkeit. Dagegen liegen vom verwaschenen Oxydspektrum bisher nur Messungen von Kanten vor[1]).

Die Identifizierung der Kanten des „Metall"-Spektrums gelingt ohne Schwierigkeit. Vom Oxydspektrum konnte durch rohe Wellenlängenmessung die Identität der deutlichsten Kanten mit den in der Literatur angegebenen nachgewiesen werden.

„Metall"-Spektrum:
400,54 schw.; 427,987 s. st.; 432,78; 464,868; 468,9 (Lanzrath).

Oxyd-Spektrum:
437,9; 445,6; 451,8 (Hartley).
491,715 (Hertenstein).
604,6; 614,7; 626,9 (Eder und Valenta).

Die Intensität beider Bandenspektren war in Methanflammen zwischen 1700° und 2050° C, in Kohlenoxydflammen zwischen 1800° und 2300° C von der Flammentemperatur nahezu unabhängig.

Das Spektrum der Ca-Flammen. Ca-Flammen emittieren starke rote und grüne Banden, ferner schwächere Banden bei kürzeren Wellenlängen; diese waren bei den von uns angewendeten Expositionszeiten nicht sichtbar. Messungen über die Wellenlängen von Kanten wurden von Olmsted[2]) ausgeführt. Er schreibt die roten und grünen Banden dem Oxyd, die kurzwelligen dem Metall zu, ohne einen Beweis dafür erbringen zu können. King[3]) beobachtete im Kohleofen in Luft- und in H_2-Atmosphäre zahlreiche Banden, darunter einige, die sonst nirgends beobachtet und in ihrer Zuordnung unaufgeklärt sind. In Ca-Flammen wird auch die *g*-Linie 422,7 emittiert, deren Träger das ungeladene Ca-Atom ist.

In unseren Versuchen ergab sich, daß die roten und grünen Banden sowie die *g*-Linie bei zunehmendem O_2-Gehalt kräftig geschwächt werden. Die Banden sind daher als „Metall"-Spektrum anzusehen. Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums wurde in besonderen Versuchen ermittelt, 400° Temperaturerhöhung bewirkten eine Vervierfachung der Intensität.

Das Spektrum der Fe-Flammen und sonstige Beobachtungen. Fe-Flammen emittieren verwaschene Banden im Orange und Rot; ferner treten in der Verbrennungszone viele Linien auf, die im Zwischengase bei gleicher Temperatur unvergleichlich schwächer sind. Die Banden

---

[1]) W. N. Hartley, Phil. Trans. (A) 185, 161, 1894; J. M. Eder u. E. Valenta, Atlas typischer Spektren, Wien 1911; H. Hertenstein, ZS. f. wiss. Phot. 11, 69, 1912.

[2]) Ch. M. Olmsted, Diss. Bonn 1906.

[3]) A. S. King, l. c.

wurden von Eder und Valenta in Flammen, die mit $FeCl_3$ gefärbt waren, beobachtet. Für ihre Zuordnung sind Lichtbogenversuche von Bedeutung[1]), in denen eine Verstärkung der Banden durch Sauerstoff und ihr Verschwinden in reinem N_2 beobachtet wurde.

In den eigenen Versuchen ergab sich, daß bei zunehmendem Sauerstoffgehalt der Flamme die Banden kräftig verstärkt, die Linien fast vollständig unterdrückt werden, so daß in reduzierenden Flammen vorwiegend Linien, in oxydierenden vorwiegend Banden auftreten. Die Banden sind demnach in Übereinstimmung mit Domek dem Oxyd zuzuordnen.

Auf vielen Platten ist infolge geringer Verunreinigungen der zerstäubten Salzlösung die *D*-Linie sichtbar. Ein etwaiger Einfluß des O_2-Gehaltes auf ihre Intensität konnte nicht beobachtet werden, dagegen war der starke Temperatureinfluß deutlich zu sehen.

Das kontinuierliche Spektrum der ungefärbten CO-Flamme ist in stark oxydierenden Flammen viel schwächer, in stark reduzierenden Flammen ein wenig schwächer als in Flammen äquivalenter Zusammensetzung.

In der folgenden Tabelle ist zur vorläufigen Orientierung für jedes untersuchte Bandenspektrum das Verhältnis der Intensitäten in stark reduzierenden und stark oxydierenden Flammen wiedergegeben.

Spektrum	Flamme	Proz. O_2		$J_A : J_B$	Anmerkung
		A	*B*		
Ca-„Metall“	CH_4	0,01	10	25 : 1	
Ca „	CO	0,04	20	24 : 1	*J*-Maximum (?) i. schwach reduz. Flammen
Cu „	CH_4	0,01	10	40 : 1	
Cu „	CO	0,04	20	30 : 1	
Cu-Oxyd	CH_4	0,01	10	1 : 6	*J*-Maximum in äquiv. Flammen
Cu „	CO	0,04	20	1 : 8	
Fe „	CO	0,01	25	1 : 6	*J*-Maximum in äquiv. Flammen

Aus der Tatsache, daß bei zunehmendem O_2-Gehalt einzelne Bandenspektren verstärkt, andere gleichzeitig abgeschwächt werden, folgt, daß die beobachtete Abhängigkeit der Intensität vom O_2-Gehalt nicht lediglich auf eine allgemeine Beeinflussung des Emissionsvorganges zurückzuführen ist, sondern darauf, daß der Metalldampf unter Oxydbildung aufgezehrt

[1]) E. Domek, Wien. Ber. **119** [2a], 437, 1910.

wird. Eine weitere Stütze findet diese Auffassung in der Abschwächung des Fe-Linienspektrums und der *g*-Linie des Calciums durch Sauerstoff; für die *D*-Linie ist infolge der Einwertigkeit des Natriums nach dem Massenwirkungsgesetz auf jeden Fall nur ein schwacher O_2-Einfluß zu erwarten, der infolge des Absorptionsvermögens stark gefärbter Flammen noch schwächer wird. Das Gesamtbild zeigt also, daß die bedeutenden beobachteten Änderungen der spektralen Intensitäten mit dem O_2-Gehalt in der Hauptsache auf Konzentrationsänderung der emittierenden Molekülgattung nach dem Massenwirkungsgesetz beruhen. Dieser überlagert sich jedoch ein merklich nichtthermisches Verhalten der Bandenerregung: in einer Reihe gleich heißer Flammen emittieren die stark O_2-haltigen deutlich schwächer als die übrigen. Sowohl das Auftreten eines Maximums in der p_{O_2}-*I*-Kurve der Oxydspektren als auch der sehr starke Abfall der Metallspektren bei hohen O_2-Gehalten läßt dies übereinstimmend erkennen. Vielleicht ist bei den stark reduzierenden Flammen gleichfalls die Erregungsintensität ein wenig geschwächt.

4. Zahlenmäßige Auswertung. Aus den Versuchsreihen mit Ca und mit Cu in Methanflammen können genauere Angaben über den Gang der Intensität mit dem O_2-Gehalt gewonnen werden. Die Intensität wurde bei Ca an der grünen Bande, bei Cu-„Metall“ an der Bande 428, bei Cu-Oxyd an den Banden 445, 492 und 550 bis 560 mμ beurteilt. In der Versuchsreihe mit Calcium ergab sich als Größe der zufälligen Versuchsfehler, die sich aus den Intensitätsschwankungen während des einzelnen Versuches, dem Fehler in der Bestimmung des O_2-Gehaltes, dem Fehler in der Temperaturmessung und der Unsicherheit bei der Zusammenfassung der einzelnen Versuche zusammensetzt, eine Unsicherheit des im Diagramm eingezeichneten Logarithmus der Intensität von etwa $\pm 0{,}24$. In der Versuchsreihe mit Kupfer war (infolge der geringeren Intensität des Spektrums) der zufällige Fehler größer. Indessen liegen die gemessenen Punkte in den Diagrammen viel näher an der gemittelten glatten Kurve, als es bei einseitigem Zusammenwirken aller Fehlermöglichkeiten erwartet werden müßte.

Die Versuchsergebnisse in CH_4-Flammen sind in Fig. 3, 4 und 5 dargestellt. Als Träger der Ca-Banden sind danach in Betracht zu ziehen Moleküle von der Formel Ca_2, CaH, CaH_2 und CaX (wobei p_X von p_{O_2} unabhängig); ihr Partialdruck ist sicher klein gegen p_{Ca}. Zwischen diesen Möglichkeiten läßt sich auf dem hier beschrittenen Wege eine sichere Entscheidung nicht treffen, da die Unterschiede zwischen den entsprechenden p_{O_2}-*I*-Kurven nicht sehr groß sind und die Proportionalität

zwischen Bandenintensität und Konzentration des Trägers nicht als völlig genau vorausgesetzt werden darf. Umgekehrt führen alle aufgezählten Möglichkeiten zu ähnlichen Ergebnissen für die Dissoziation des CaO-Dampfes. Es ergibt sich bei vorsichtiger Bewertung aller Fehlerquellen, daß $K^2 = \frac{p_{Ca}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{CaO}^2}$, also jener Sauerstoffpartialdruck, der bei 1800° mit gleichen Ca- und CaO-Drucken im Gleichgewicht steht, zwischen 10^{-1} und 10^{-4} Atm. liegen muß.

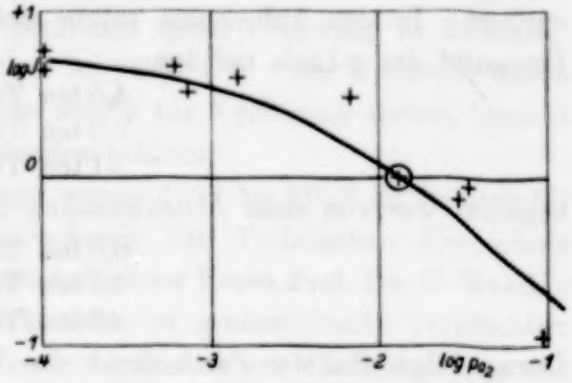


Fig. 3. Calcium in Methanflammen.

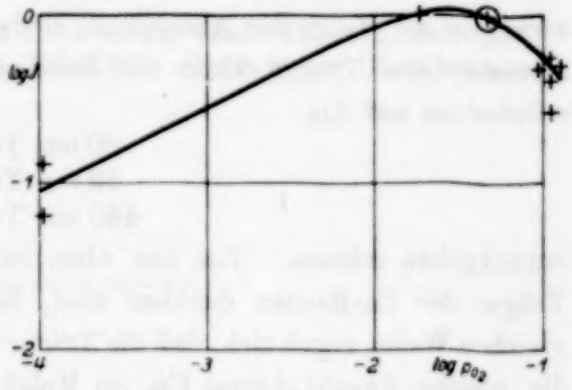


Fig. 4. Kupfer in Methanflammen. Oxydspektrum.

Aus der p_{O_2}-I-Kurve des Cu-Metallspektrums läßt sich ebenso wie bei Ca das Dissoziationsgleichgewicht des CuO-Dampfes berechnen. Unabhängig davon führt die Kurve des CuO-Spektrums zur Feststellung desselben Gleichgewichtes. Unter Berücksichtigung der Erregungsabschwächung in stark oxydierenden Flammen führen die Kurven beider Spektren zu dem Ergebnis, daß $K^2 = \frac{p_{Cu}^2 p_{O_2}}{p_{CuO}^2}$ von 10^{-2} Atm. nicht sehr weit entfernt sein kann. Bei diesen Überlegungen wurde die Möglichkeit der Bildung von Cu_2O-Dampf nicht berücksichtigt, da eine merkliche Bildung von Cu_2O-Molekülen im Gasraum bei 1800° eine Flüchtigkeit des festen Cu_2O verlangen würde, welche die tatsächlich vorhandene weit übertrifft.

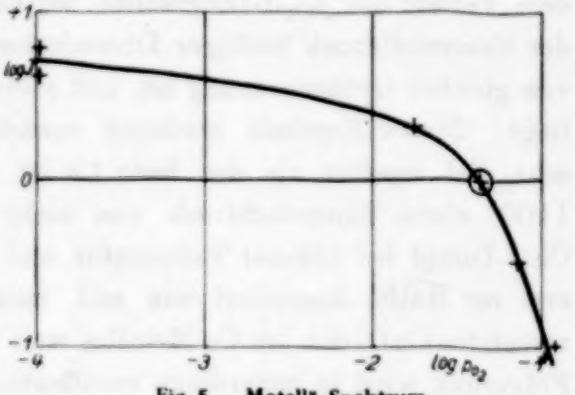


Fig. 5. „Metall"-Spektrum.

5. Abhängigkeit der Intensität von der Salzkonzentration. In der konstant brennenden Flamme wurde durch Abschwächung der Zerstäubung die Bruttokonzentration des Calciums in der Flamme kräftig variiert. In den Aufnahmen zeigte sich, daß eine Abschwächung der Intensität der g-Linie auf den

4,5 ten Teil
6,5 ten Teil
21 ten Teil

begleitet war von einer Abschwächung der grünen Bande auf den

6,5 ten Teil
11 ten Teil
43 ten Teil.

Daraus folgt, daß der Partialdruck des Trägers der Banden proportional dem Druck des einatomigen Ca-Dampfes geht, also nur ein Atom Ca im Molekül enthält. Die etwas geringere Abschwächung der Linie ist zwanglos als Folge der Absorption in derselben zu erklären. Bei einem zweiatomigen Träger hätte die Bandenintensität in diesen Versuchen mindestens auf den

20 ten Teil
42 ten Teil
440 ten Teil

zurückgehen müssen. Von den oben aufgezählten Molekülarten, die als Träger der Ca-Banden denkbar sind, fällt daher das Ca_2 aus. In der gleichen Weise ergab sich, daß die Träger der beiden Kupferbandenspektren die gleiche Anzahl Atome Cu im Molekül (vermutlich eines) enthalten.

6. Die Dissoziationsgleichgewichte der Oxyddämpfe. Aus dem Verlauf der p_{O_2}-I-Diagramme wurde oben der Schluß gezogen, daß der Sauerstoffdruck hälftiger Dissoziation für CaO und für CuO-Dampf von gleicher Größenordnung ist, und zwar zwischen 10^{-1} und 10^{-4} Atm. liegt. Dieses Ergebnis erscheint zunächst seltsam, da ja das feste Ca sehr viel unedler als das feste Cu ist. Da das feste CuO bereits bei 1100° einen Sauerstoffdruck von mehr als 1 Atm. hat, während der CuO-Dampf bei höherer Temperatur und viel kleineren Sauerstoffdrucken erst zur Hälfte dissoziiert sein soll, müßte der Sättigungsdruck des unzersetzten CuO- den des Cu-Metalles weit übersteigen. Diese merkwürdige Folgerung wird in neuerdings veröffentlichten Messungen bestätigt: Bei 800° C sind $p_{Cu} = 5{,}4 \cdot 10^{-7}$ und $p_{CuO} = 1{,}15 \cdot 10^{-4}$ mm Hg gefunden worden [1]). Andererseits ist der O_2-Druck des festen CaO wegen seiner

[1]) E. Mark, G. G. Osterhof, H. M. Kramer, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, 617, 1923; Chem. Zentralbl. 1, 745, 1924.

Kleinheit noch nicht gemessen, der CaO-Dampf soll dagegen bei 10^{-4} Atm. mindestens hälftig dissoziiert sein; demgemäß müßte das Ca-Metall bedeutend stärker flüchtig sein als das unzersetzte CaO. Die Lage der Siedepunkte dieser beiden Stoffe steht mit dieser Folgerung in Einklang: CaO siedet bei 2850° C [1]), Ca etwa bei 1200° C [2]). Die Kontrolle durch bekannte chemische Daten, soweit solche zur Verfügung stehen, spricht also für unsere Zuordnung der Bandenspektren.

Die vorliegende Untersuchung wurde 1921 bis 1923 im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt. Dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. G. Bredig sind wir für sein stetes Entgegenkommen zu großem Danke verpflichtet. Der Karlsruher Hochschulvereinigung verdanken wir die Zuwendung von Geldmitteln für die Durchführung der Versuche.

---

[1]) O. Ruff und P. Schmidt, ZS. f. anorg. Chem. **117**, 172, 1921.

[2]) N. Pilling, Phys. Rev. **18**, 362, 1921; O. Ruff und H. Hartmann, ZS. f. anorg. Chem. **133**, 29, 1924.

Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen mit Hilfe der Geigerschen Spitzenkammer.

Von Axel Jönsson in Upsala.

Mit zwölf Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1926.)

Die bisher ausgeführten experimentellen Untersuchungen von Röntgenstrahlenintensitäten sind nicht zahlreich. Um einen Beitrag zu dieser wichtigen Frage zu liefern, ist in der nachstehenden Arbeit die Fähigkeit der Geigerschen Spitzenkammer, Röntgenlichtquanten zu zählen, benutzt. Messungen der relativen Intensitäten einer Anzahl von Linien in den L-Reihen von Wolfram und Platin sind ausgeführt, und aus den Ergebnissen geht hervor, daß die meisten, jedoch nicht alle L-Röntgendubletts denselben Intensitätsregeln zu gehorchen scheinen, wie die entsprechenden Linien in Spektren der Alkalimetalle.

Für die Atomphysik ist die Kenntnis der Intensitäten der Spektrallinien eine Frage von größter Bedeutung. Durch Arbeiten, die hauptsächlich von holländischen Physikern [1]) ausgeführt worden sind, hat man Kenntnis von einer Reihe von Intensitätsverhältnissen in den optischen Spektren der Alkalimetalle erhalten, und man hat empirische Regeln für die relativen Intensitäten der Multiplettlinien aufstellen können, welche den Zusammenhang zwischen den Intensitäten und den inneren Quantenzahlen der Elektronenbahnen im Atom geben. Auf dem Röntgengebiet ist dagegen unser experimentelles Wissen von den Linienintensitäten ganz unbedeutend. Die Ursache liegt teils darin, daß die meisten Methoden, die für diese Messungen zunächst zu Gebote stehen, nicht einwandfrei sind, und daß außerdem diese Intensitätsmessungen von vielen Fehlerquellen beeinflußt werden können.

Die theoretisch beste Methode besteht darin, die Wärmewirkung der Strahlen auszunutzen, wodurch eine absolute Messung der Energie möglich sein könnte. Leider ist diese Wärmewirkung sehr gering und erfordert daher sehr empfindliche Instrumente, um nachgewiesen werden zu können, so daß man mit dieser Methode wohl nur Intensitäten der stärksten Linien messen kann. Direkte Messungen der Linienintensität, bei denen die Wärmewirkung die Grundlage bildet, sind noch nicht ausgeführt worden. Auch die von Kossel [2]) vorgeschlagene Methode der Benutzung der Fluoreszenzwirkung der Röntgenstrahlen zu Messungszwecken hat noch keine Anwendung gefunden.

Für relative Messungen hat man nur die photographische Schwärzung und die ionisierende Wirkung benutzt. Die erstere dieser Methoden ist

[1]) Einen zusammenfassenden Bericht über die angewandten photographischen Methoden hat Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925, gegeben.

[2]) ZS. f. Phys. **19**, 333, 1923.

aber nicht ganz zuverlässig, da der Zusammenhang zwischen Strahlenenergie, Schwärzung, Expositionszeit und anderen Faktoren nicht geklärt ist. Jedenfalls fordert diese Methode eine Menge Vorsichtsmaßregeln, um sichere Resultate zu geben. Gegen die Ionisierungsmethode kann man den Einwand erheben, daß das Verhältnis zwischen der Strahlenenergie und der von ihr hervorgebrachten Ionisationswirkung keine Konstante, sondern eine von der Wellenlänge abhängige und wenig bekannte Funktion ist. Eine interessante Untersuchung über diesen Zusammenhang hat Kriegesmann[1]) in Bonn ausgeführt. Nach ihm wächst die durch Absorption von 1 Erg Strahlenenergie verursachte Ionisation stark mit der Wellenlänge, wenigstens für λ zwischen 0,15 und 0,6 Å. Die Ursache für dieses unerwartete Resultat ist nach Grebe[2]) in der bei abnehmender Wellenlänge kräftig wachsenden Anzahl von Compton-Elektronen zu suchen. Für Wellenlängen größer als 1 Å ist die Umsetzungszahl zwischen Energie und Ionisation wahrscheinlich nicht so stark wie bei kleineren Wellenlängen mit λ veränderlich, aber solange diese Zahl nicht bekannt ist, kann man nur die Intensitäten sehr benachbarter Linien auf Grund ihrer Ionisationswirkung miteinander vergleichen.

Bei allen Messungsmethoden können aber auch Fehler verursacht werden durch die als Folge der Verschiedenheit der Wellenlängen auftretende veränderliche Absorption sowohl in der Antikathode und in dem Kristall, als auch in den anderen Medien, welche die Strahlen durchdrungen haben. Weiter gehen die den verschiedenen Linien entsprechenden Strahlenbündel nicht genau von denselben Punkten der Antikathode aus, was auch Anlaß zur Unsicherheit geben kann. Intensitätsmessungen auf dem Röntgengebiet können daher nur Anspruch auf approximative Genauigkeit erheben.

Mittels einer photographischen Methode haben Siegbahn und Žážek[3]) das Intensitätsverhältnis zwischen K_{α_1} und K_{α_2} bei Zn, Fe und Cu untersucht und dabei für diese Metalle das Verhältnis 2 : 1 gefunden. Bei W, d. h. wesentlich höher im periodischen System, haben Duane und Stenström mit der Ionisationsmethode dasselbe Resultat für dieselben Linien erhalten, wodurch festgestellt sein dürfte, daß K_{α_1} für alle Elemente, bei welchen die L-Schale ausgebildet ist, doppelt so stark wie K_{α_2} ist.

---

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 542, 1925.
[2]) Ebenda **24**, 264, 1924.
[3]) Ann. d. Phys. **71**, 187, 1923.

In der *L*-Reihe haben Duane und Patterson[1]), die ebenfalls mit einem Ionisationsspektrometer arbeiteten, einige Messungen angestellt und die folgenden Ergebnisse erhalten:

$$\alpha_1 : \alpha_2 = 10 : 1,$$
$$\beta_1 : \beta_2 : \beta_3 : \beta_4 = 100 : 55 : 15 : 9,$$
$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 : \gamma_4 = 100 : 14 : 18 : 6.$$

Diese Messungen sind aber bei verschiedenen Spannungen der Antikathode ausgeführt, und da die Linien bekanntlich nach drei verschiedenen Gesetzen wachsen, besagen diese Messungen nicht viel.

Die erwähnten Arbeiten enthalten die Haupttatsachen unserer derzeitigen Kenntnis der Röntgenstrahlenintensitäten.

Eine genauere Kenntnis der Intensitätsverhältnisse ist sehr aktuell geworden, seit die große formelle Analogie zwischen Röntgenspektren und Alkalispektren in bezug auf die Wellenlängen bekannt geworden ist. Es wäre nämlich besonders wichtig zu untersuchen, ob diese Analogie auch in bezug auf die Intensitäten gilt. Bei Kenntnis der Intensitätsverhältnisse der Spektrallinien wären auch die relativen Häufigkeiten der Elektronensprünge im Atom bekannt, was von größter Bedeutung und nach Stoner[2]) für die Verteilung der Elektronen in den verschiedenen Schalen ausschlaggebend ist.

Auf Vorschlag von Herrn Prof. Siegbahn habe ich eine von der gewöhnlichen Ionisationsmethode wesentlich verschiedene Methode angewandt, nämlich die Intensitätsmessung mit Hilfe der Geigerschen Spitzenkammer. Behnken, Jaeckel und Kutzner[3]) haben bemerkt, daß man in diesem einfachen Apparat ein sehr empfindliches Reagenz auf Röntgenstrahlen hat. das auch für quantitative Zwecke verwendbar ist. Molin hat im Jahre 1924 im hiesigen Institut die Reaktion dieses Apparates für Röntgenstrahlen untersucht, seine Ergebnisse betreffs der Strahlenintensitäten aber noch nicht veröffentlicht.

Die Wirkungsweise der Spitzenkammer ist von verschiedenen Forschern untersucht und beschrieben worden[4]). Früher diente sie hauptsächlich zur Zählung von α- und β-Teilchen, in der letzten Zeit

[1]) Proc. Nat. Acad. **6**, 518, 1920.
[2]) Phil. Mag. **48**, 719, 1924.
[3]) ZS. f. Phys. **20**, 188, 1923.
[4]) Geiger, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534, 1913; Warburg, Ann. d. Phys. **18**, 128, 1905; Kovarik, Phys. Rev. **13**, 153, und **14**, 179, 1919; **19**, 433, 1922; **6**, 426, 1915; Schrader, ebenda **6**, 296, 1915; Greinacher, ZS. f. Phys. **23**, 36, 1924; Kutzner, ebenda **23**, 126, 1924; Wulf, Phys. ZS. **26**, 382, 1925.

wurde sie aber von Bothe und Geiger[1]) benutzt, um den Compton-Effekt zu studieren, wobei eine Kammer die Aufgabe hatte, Röntgenlichtquanten zu zählen. Geiger[2]) und Kutzner[3]) haben Theorien zur Erklärung ihrer Wirkungsweise aufzustellen versucht, und beide nehmen an, daß die Ursache des ruckweisen Auftretens der Entladungen in einer Oberflächenhaut mit großem Widerstand zu suchen ist. Die beiden Forscher haben jedoch verschiedene Ansichten über den Sitz dieser Schicht, indem Geiger annimmt, daß sie an der Spitze gebildet wird, während Kutzner der Ansicht ist, daß sie sich an der Kammerwand befindet. Obgleich also ihre Wirkungsweise nicht ganz aufgeklärt ist, weiß man doch, daß sie ein zuverlässiger Zähler von α- und β-Teilchen ist, die in ein gewisses ganz kleines Gebiet eintreten können, und darum auch Röntgenstrahlenimpulse zählen kann. Natürlich werden nicht alle in die Kammer eintretenden $h\nu$ registriert, sondern nur ein vielleicht kleiner Bruchteil von ihnen, die Anzahl Entladungen ist aber sicher proportional der Anzahl von absorbierten Quanten. Im Vergleich mit der gewöhnlichen Ionisationsmethode hat diese Methode den großen Vorteil, empfindlicher zu sein, und wenn die Anzahl der Entladungen proportional der Anzahl eintretender Lichtquanten ist, so ist der Zusammenhang zwischen der Entladungsanzahl und der eintretenden Strahlenenergie gegeben, während bei der gewöhnlichen Ionisationsmethode der entsprechende Zusammenhang wenig bekannt ist.

Versuchsanordnung. Beim Ausführen der Messungen wurde ein Siegbahnscher Präzisionsspektrograph benutzt, auf dessen Plattenhalter die Geigerkammer festgesetzt war. Die Skale zum Ablesen der Lage der Kristalle war in Grade eingeteilt, und die Kammereinstellung konnte auf einer in Minuten graduierten Skale abgelesen werden. Der Abstand zwischen der Drehungsachse des Kristalls und dem Kammerspalt einerseits und dem Spektrographspalt andererseits war 156 mm. Die Lage des Brennfleckes an der Antikathode lag etwa 75 mm hinter dem Spektrographspalt. Die Hochspannungsquelle für die Antikathode war ein Aggregat, durch welches Gleichspannung bis 20000 Volt angelegt werden konnte. Der von einem Generator erzeugte 500periodische primäre Wechselstrom wurde hochtransformiert und die Hochspannung mittels zwei Glühkathodengleichrichter in Gleichspannung verwandelt. Um diese auszugleichen, diente ein Kondensator und eine

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925.
[2]) Ebenda **27**, 10, 1924.
[3]) Ebenda **23**, 117, 1924.

Drosselspule. Die Schwankungen der dadurch erzeugten Gleichspannung betrugen weniger als 1 Proz. Zum Messen dieser Hochspannung wurde ein Drehspulenvoltmeter benutzt. Als Gitter diente Kalkspat ($2d = 6058{,}1$ X-E.), welcher Kristall nach den eingehenden Untersuchungen von Wagner und Kulenkampff[1]) die in diesem Falle vorzügliche Eigenschaft hat, daß sein Reflexionsvermögen von der Wellenlänge nahezu unabhängig ist. Die inneren Dimensionen der parallelepipedischen Zählkammer waren $2{,}8 \times 5 \times 5{,}5$ cm und die Länge des Kammerspalts 10 mm.

Bei früheren Anwendungen der Geigerkammer zur Zählung von α- und β-Teilchen hat man, um die Entladungen beobachtbar zu machen, die bei der Entladung übergehende Elektrizitätsmenge durch einen sehr großen Widerstand, z. B. einen Tuschestrich von einigen Zentimetern, über ein Fadenelektrometer zur Erde abgeleitet. Dieser Widerstand soll so groß sein, daß das Abfließen der Elektrizitätsmenge zur Erde eine endliche Zeit beansprucht. Die bei jeder Entladung entstehende Spannung zwischen den Endpunkten dieses Widerstandes kann dann leicht auf dem Fadenelektrometer beobachtet werden. Die Anzahl der Ausschläge kann man sodann photographisch registrieren, z. B. durch Projektion eines Bildes des Fadens auf einen an einem rotierenden Zylinder befestigten Film. Dieses Verfahren haben u. a. Geiger und Bothe[2]) benutzt. Man kann auch die Entladungen in anderer Weise registrieren, z. B. wie Kovarik[3]), der die schwachen Stromstöße durch Elektronenröhren verstärkt, um sie dann auf ein elektromagnetisches Relais wirken zu lassen, wodurch er die Entladungen auf einem Telegraphenstreifen registrieren kann. Bei allen derartigen Registrierungen wird aber der Anzahl registrierter Entladungen durch die Trägheit der Saite und der übrigen Apparatteile eine obere Grenze gesetzt. Die photographische Methode ist kostspielig und außerdem sehr umständlich, da man das Ergebnis der Registrierung erst nach dem Entwickeln des Films ersieht. Darum habe ich eine andere Methode benutzt, welche das Resultat direkt gibt und für welche keine Maximalanzahl registrierbarer Entladungen existiert. Da es darauf ankommt, die Summe der Anzahl von Entladungen zu bestimmen, habe ich die Elektrizitätsmengen in einem Kondensator aufgesammelt, anstatt sie direkt nach der Erde abfließen zu lassen. Die Spannung, die man nach einer gewissen Zeit zwischen den Kondensatorbelägen erhält, ist

[1]) Ann. d. Phys. (4) **68**, 369, 1922.
[2]) l. c.
[3]) l. c.

dann ein relatives Maß der Anzahl von Entladungen, wenigstens unter der Voraussetzung, daß eine konstante Elektrizitätsmenge bei jeder Entladung übergeht. Diese Voraussetzung ist zwar nicht erfüllt, da Molin[1]) gefunden hat, daß bei einem gewissen Bruchteil der Entladungen die übergehende Elektrizitätsmenge ungefähr doppelt so groß ist wie bei den Entladungen mit der größten Frequenz, und daß in einer noch kleineren Anzahl von Fällen die übergehenden Mengen ungefähr dreimal so groß sind usw. Für diese Wirkungsweise der Spitzenkammer versucht er auch eine Erklärung zu geben, welche durch die von Anger[2]) aufgenommenen Wilson-Photographien über das Wesen des photoelektrischen Effekts gestützt wird. Es ist aber leicht einzusehen, daß diese Multientladungen, deren Anzahl also in einem konstanten Verhältnis zur totalen Anzahl der Ausschläge steht, nicht hindern, daß man in meinem Falle die Spannung zwischen den Kondensatorplatten als ein Maß der Anzahl von Entladungen betrachten kann, wenn diese Anzahl nicht zu klein ist.

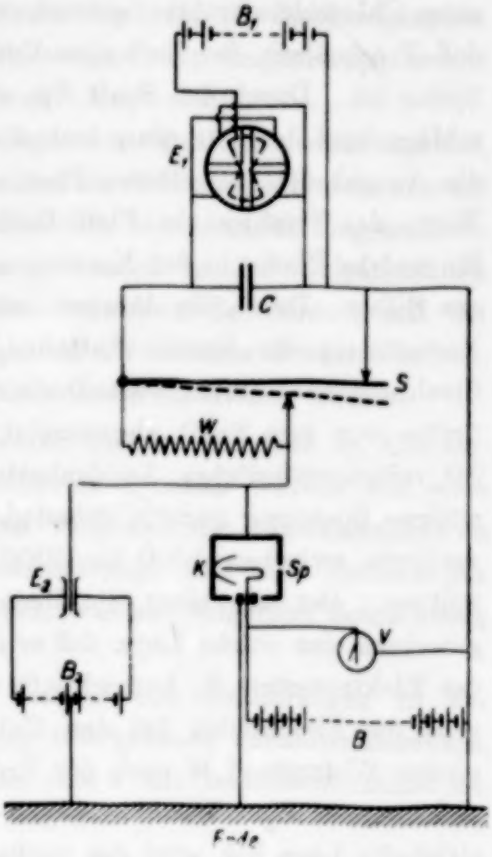


Fig. 1.

Die Kondensatorspannung wurde durch ein Quadrantelektrometer gemessen. Die Hilfsspannung der Nadel betrug 108 Volt. Außerdem war ein Fadenelektrometer in obenerwähnter Weise eingeschaltet und seine Ausschläge wurden auf einen Schirm projiziert, wodurch man jeden einzelnen Ausschlag beobachten konnte, was notwendig war, um das einwandfreie Arbeiten der Spitzen zu kontrollieren. Die beiden Elektrometer und alle Zuleitungen waren durch geerdete Metallgehäuse vor elektrostatischen Störungen geschützt. Fig. 1 gibt eine Übersicht der Schaltungen an der Spitzenkammer.

Die Geigerkammer ist mit K bezeichnet. Die darin befindliche Spitze war in einem mittels Bernstein isolierten Halter befestigt, und

[1]) Arkiv f. Mat., Astr. och Fysik 1926.
[2]) Journ. de phys. et le Radium (6) **6**, 205, 1925.

der Bernsteinpfropfen war von einem geerdeten Schutzring umgeben, welcher von der Kammer mittels eines Hartgummiringes isoliert war. Die Kammer war durch Hartgummi von dem Plattenhalter isoliert. Die Luft in der Kammer hatte Atmosphärendruck und war durch Einlegen eines Chlorcalciumrohres getrocknet, da sich aus der Literatur ergibt, daß Trockenheit der Luft eine Voraussetzung für das gute Arbeiten der Spitze ist. Durch den Spalt Sp, der mit einer Al-Folie oder mit Goldschlägerhaut bedeckt war, trat die Strahlung in die Kammer ein. Um die Anzahl der ausgelösten Photoelektronen zu vermehren, war in dem Wege des Strahles ein Platinblech eingeschaltet. Bei den Messungen, für welche Platin in der Kammer nicht geeignet war, bestand das Blech aus Silber. Durch die Anwesenheit des Platinbleches war eine deutliche Vermehrung der Anzahl Entladungen festzustellen, was bei schwachen Strahlungsintensitäten vorteilhaft war. Aus diesem Grunde war die Spitze von dem Spalt abgewendet. Mit Hilfe der Batterie B, die aus 30 reihengeschalteten Anodenbatterien bestand, wurde die Spitze zur nötigen Spannung negativ aufgeladen. Die angewandte Spitzenspannung variierte zwischen 1400 bis 2000 Volt, je nach den Eigenschaften der Spitzen. Der aus einer Stahlfeder bestehende Schlüssel S hat im allgemeinen eine solche Lage, daß er den Kondensator C und die Quadranten des Elektrometers E_1 kurzschließt und erdet. Unter solchen Umständen geht die Elektrizität bei den Entladungen in der Kammer durch den großen Widerstand W nach der Erde und bewirkt Ausschläge am Fadenelektrometer E_2. Wenn hingegen der Schlüssel die in der Figur gestrichelte Lage hat, wird der große Widerstand kurzgeschlossen und die Elektrizitätsmenge wird im Kondensator C gesammelt und bewirkt einen Ausschlag des Quadrantenelektrometers. Der Kondensator C war von der Firma L. M. Ericsson hergestellt und hatte die Größe $2\,\mu$F. Die Quadrantenelektrometernadel war mittels einer Anodenbatterie B_1 auf 108 Volt aufgeladen, und dieselbe Spannung war mittels der Batterie B_2 zwischen den Schneiden des Fadenelektrometers angelegt. Die Empfindlichkeit des ersten Elektrometers war im allgemeinen ungefähr 250 mm/Volt. Das durch den Schlüssel isolierbare System hatte ein ganz geringes Leck. Durch Verlustmessungen wurde auf Grund der Formel

$$Cr = \frac{t}{\log \text{nat} \frac{V_1}{V_2}}$$

der Isolationswiderstand zu $3{,}3 \cdot 10^{10}$ Ohm bestimmt.

Ausführung der Versuche. Der Kristall wurde in gewöhnlicher Weise justiert, und mittels photographischer Aufnahmen wurde kontrolliert, ob der Kammerspalt mit den einfallenden Linien parallel war. Bei den unten erwähnten Untersuchungen der Wolfram- und Platinlinien war die Weite des Kammerspalts 0,25 mm und die des Spektrographen 0,13 mm. Bei den vorbereitenden Messungen der Kupferlinien waren die beiden Spalte 0,12 und 0,06 mm weit.

Durch Beobachtung der Ausschläge des Quadrantenelektrometers, die in einer gewissen Zeit, im allgemeinen ein oder zwei Minuten, erzeugt wurden, erhielt man ein relatives Maß für die Anzahl eingetretener Röntgenimpulse. Auch ohne Strahlung werden in der Geigerkammer spontane Entladungen ausgelöst, deren Anzahl in der Minute mit der Spitzenspannung veränderlich ist und bei den Versuchen 2 oder 3 betrug. Auf den Vergleich der Linienintensitäten haben sie keinen Einfluß.

Die Verluste auf Grund von unvollkommener Isolation im Kondensator und an anderen Stellen des isolierten Systems waren, wie oben erwähnt, sehr klein und hatten für den Vergleich der Linienintensitäten gar keine Bedeutung unter der Voraussetzung, daß alle Aufladungen einer Messungsreihe dieselbe Zeit dauern, was aus folgender Betrachtung hervorgeht.

Wenn N die durchschnittliche Anzahl von Entladungen in der Sekunde und E die bei jeder Entladung übergehende Elektrizitätsmenge, C die Kapazität des isolierten Systems und r der Isolierwiderstand ist, so hat man

$$NE = C\frac{dV}{dt} + \frac{V}{r},$$

wenn V die mit der Zeit steigende Spannung ist. Durch Integration ergibt sich

$$V = NEr\left(1 - e^{-\frac{t}{Cr}}\right),$$

woraus ersichtlich ist, daß die während gleich langer Zeiten erhaltenen Spannungen des Kondensators der in der Zeiteinheit auftretenden Anzahl von Entladungen proportional sind. Wenn nicht alle Aufladungen in einer Versuchsreihe dieselbe Zeit dauerten, konnte man, wenn nötig, auf Grund dieser Formel die Ablesungen miteinander vergleichbar machen.

Da die zu messende Spannung des Kondensators bis 2, höchstens 3 Volt betragen konnte und also im Vergleich mit der Hilfspannung der Nadel nicht ganz zu vernachlässigen ist, war es notwendig, die Ausschläge mit Rücksicht hierauf zu korrigieren. Bei der im allgemeinen benutzten

Empfindlichkeit des Quadrantenelektrometers betrug diese Korrektion ungefähr $+ 0{,}00002\ a^2$, wenn a den Ausschlag in Millimetern bedeutet.

Auch eine andere Korrektion, die für große Ausschläge von Bedeutung werden konnte, mußte angebracht werden. Für die Elektrizitätsmenge, die während einer gewissen Zeit bei den Entladungen in der Kammer übergeht, kann man den Ausdruck $C n f(v)$ ansetzen, wenn C eine Konstante, n die Anzahl der in die Kammer einfallenden Röntgenimpulse und v die Spitzenspannung ist. Wie aus dem folgenden hervorgeht, ist $f(v)$ eine mit v oft stark wachsende Funktion. Bei der angewandten Aufsammlungsmethode wurde ja die Elektrizitätsmenge in dem ganzen isolierten System gesammelt, wodurch die Kammerwände auf eine gewisse Spannung gegen die Erde aufgeladen wurden, und dies hat dieselbe Wirkung wie eine Verminderung der Spitzenspannung. Um die Ausschläge auf konstante Spitzenspannung zu reduzieren, muß eine Korrektion von der Form $C n f'(v) \frac{\Delta v}{2}$ angebracht werden. Δv bedeutet die Gegenspannung der Kammer bei Beendigung der Aufladung und ist aus dem erhaltenen Ausschlag bekannt. Das Produkt der übrigen Faktoren wurde bei jeder Messungsreihe durch Beobachtung der Änderung im Ausschlag für Verminderung der Spitzenspannung um 1 Volt bestimmt.

Wie oben erwähnt wurde, können viele Fehlerquellen auf die Intensitätsmessungen einwirken. Kettmann[1]) hat bemerkt, wie vorsichtig man sein muß, wenn man Strahlen miteinander vergleicht, die verschiedene Winkel mit der Antikathode bilden, falls diese Winkel klein sind. Diese Fehlerquelle war hier sicher sehr klein, da die von der Antikathode ausgehenden Strahlen mit dieser ungefähr einen Winkel von 45° bildeten. Es erwies sich jedoch als notwendig, große Aufmerksamkeit auf die Fehler zu richten, die dadurch entstehen konnten, daß die Strahlungsintensität in allen Punkten des Brennflecks nicht gleich war, und daß die Energien in den verschiedenen Linien also nicht genau von denselben Punkten der Antikathode stammten. Durch Beobachtung der Ausschläge des Quadrantenelektrometers bei verschiedenen Einstellungen des Kristalles und unveränderter Lage der Kammer konnte man die Einwirkung dieses Umstandes untersuchen. Bei den ersten Versuchen wurde eine Glühkathode in Form einer archimedischen Spirale benutzt; es zeigte sich aber, daß es notwendig war, sie durch einen Glühfaden von

[1]) ZS. f. Phys. **18**, 359, 1923.

dem in Fig. 2 wiedergegebenen Aussehen zu ersetzen. Dieser wurde mit den parallelen Fadenteilen senkrecht zur Antikathode befestigt. Die hierdurch verbesserte Regelmäßigkeit in der Strahlungsintensität von den verschiedenen Punkten des Brennflecks geht aus den Tabellen 1 und 2 hervor, von welchen die zweite mit spiralförmigem Glühfaden, die erste mittels eines Fadens von der in Fig. 2 wiedergegebenen Form erhalten wurde. Vor jeder Messungsreihe wurde eine solche Untersuchung angestellt, um sich zu vergewissern, daß die Kristalleinstellung einem ziemlich homogen leuchtenden Teil des Brennfleckes entsprach. Bei Bewegung der Kammer wurde der Kristall so genau wie möglich um den halben Drehungswinkel mitgedreht. Während der durch die Strahlung verursachten Aufspeicherung von Elektrizität im Kondensator wurde der Kristall festgehalten.

Fig. 2.

Tabelle 1.

Kristall-Einstellung	Ausschlag mm
137,0°	50
137,2	216
137,4	350
137,5	331
137,6	405
137,7	396
137,8	388
137,9	378
138,0	302
138,1	221
138,2	132
138,3	151
138,5	45

Tabelle 2.

Kristall-Einstellung	Ausschlag mm
139,4°	75
139,5	127
139,6	212
139,7	215
139,8	278
139,9	344
140,0	338
140,1	271
140,2	198
140,3	138
140,4	96
140,5	32

Zwecks guten Funktionierens der Kammer muß große Aufmerksamkeit auf die Spitze gerichtet werden. Zur Prüfung derselben wurde im allgemeinen ein γ-Strahlen aussendendes radioaktives Präparat verwendet. Eine gute Spitze gibt Entladungen für diese Strahlung, aber nur eine bis drei spontane Entladungen in der Minute bei mäßiger Spannung, während andere Spitzen für die Strahlung nicht zuverlässig reagieren und auch ohne Strahlung viele spontane Entladungen oder ein kontinuierliches Ausströmen der Elektrizität geben, was an einem starken konstanten Ausschlag des Fadenelektrometers bemerkbar ist. Trotz der Bemühungen vieler Forscher sind die Faktoren, die eine gute Spitze bedingen, nicht ganz klar. Die von Wulff[1]) vorgeschlagenen Grammophonnadeln wurden

[1]) Phys. ZS. **26**, 382, 1925.

versuchsweise benutzt, waren aber in diesem Falle wenig angemessen, weil sie eine hohe Spannung, 2000 bis 3000 Volt, forderten und außerdem die Ausschläge des Quadrantenelektrometers bei konstanter Strahlung sehr veränderlich waren. In Übereinstimmung mit Wulff und anderen Autoren habe ich gefunden, daß es absolut notwendig ist, die Spitze frei von Staub und dergleichen zu halten. Es zeigte sich aber, daß dies trotz der sorgfältigsten Reinigung nicht ausreichend war. Die angewandten Spitzen waren aus Stahl und Platin. Bei Anwendung von Stahl gelang es jedoch ziemlich selten, eine gute Spitze zu erhalten, und es wurden daher fast ausschließlich fein geschliffene Platindrähte angewandt. Um sie zu präparieren, wurden sie in salpetrige Säure getaucht und in einer Bunsenflamme ausgeglüht. Auf solche Weise behandelte Platinspitzen waren bisweilen, aber nicht immer, verwendbar. Meine Anwendung der Kammer, bei welcher die Spitze auf eine verhältnismäßig große Anzahl von Entladungen reagieren muß, stellt wahrscheinlich auch höhere Forderungen an die Spitze als Zählungen von α- und β-Partikeln. Es ist eigentümlich, daß eine während längerer Zeit benutzte Spitze zuletzt untauglich wird und nicht dieselben Ausschläge für konstante Strahlung gibt. Durch erneutes Ausglühen kann man sie regenerieren, aber anscheinend nicht beliebig oft, sondern man muß sie schließlich gegen eine andere austauschen.

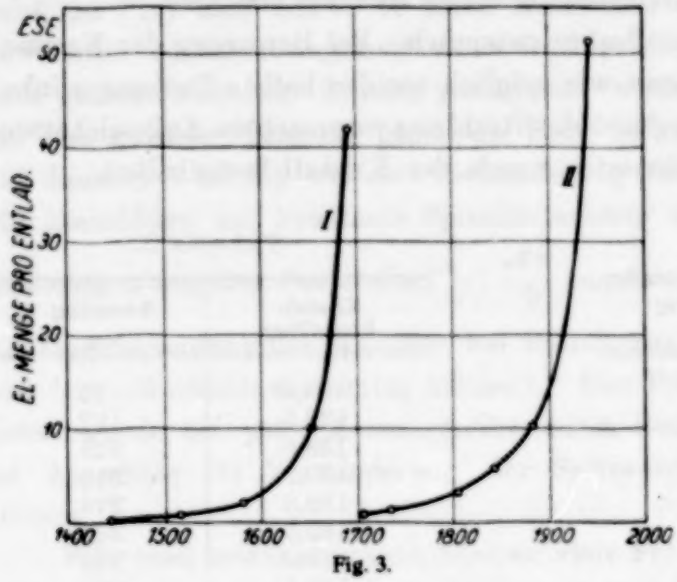


Fig. 3.

Durch die benutzte Aufsammlungsmethode hatte man die Möglichkeit, die bei jeder Entladung übergehende Elektrizitätsmenge zu messen. Für zwei Spitzen, die aus Platin und Stahl bestanden, geben die Kurven I und II in Fig. 3 die graphische Darstellung der Meßresultate, die bei konstanter Bestrahlung von einem radioaktiven Präparat und bei veränderlicher Spitzenspannung erhalten sind. Unmittelbar nach jeder Aufsammlung wurde die Anzahl Entladungen während einer gleich langen Zeit, zwei Minuten, gezählt.

Wie ersichtlich, wächst die übergehende Elektrizitätsmenge stark mit der Spannung an. Durch Veränderung der Spitzenspannung kann man also die Empfindlichkeit der Methode innerhalb ziemlich weiter Grenzen verändern. Es erwies sich aber nicht als günstig, mit allzu hoher Spannung zu arbeiten, weil die Ausschläge dann für dieselbe Strahlung stark variierten. Bei zwei mit derselben konstanten Strahlung gewonnenen Messungsreihen, die beide aus zehn Ablesungen bestanden, aber bei denen die Spitzenspannungen 1823 und 1912 Volt betrugen, wurde ein mittlerer Fehler berechnet, der im ersten Falle 1,7 Proz., im zweiten 4,1 Proz. des Ausschlages erreichte. Aus diesen Versuchen geht auch hervor, wie wichtig es ist, die Spitzenspannung konstant zu halten.

Bei den ersten orientierenden Versuchen wurde als Spannungsquelle für die Spitze eine Anordnung verwandt, bei der 22 reihengeschaltete Kondensatoren durch eine Anodenbatterie wiederholt je auf etwa 100 Volt aufgeladen wurden. Dadurch konnte bis 2000 Volt Gleichspannung erzeugt werden, und die Veränderungen derselben wurden durch große Kondensatoren ausgeglichen. Die erhaltene Spannung war jedoch für quantitative Messungen mit der benutzten Aufsammlungsmethode nicht genügend konstant; für orientierende Versuche mit der Geigerkammer ist sie aber sehr geeignet. Sämtliche hier erwähnten Messungen sind mittels reihengeschalteter Anodenbatterien als Spannungsquelle für die Spitze vorgenommen.

Nach Ausführung einer Messungsreihe durch Beobachtung der verschiedenen Glanzwinkeln entsprechenden Ausschläge während z. B. einer Minute erhielt man die beste Übersicht durch eine graphische Darstellung der erhaltenen Werte. Als relatives Maß einer Linienintensität wurde im allgemeinen die Maximumordinate des der Linie entsprechenden Kurventeils, unter Abzug der vom kontinuierlichen Spektrum verursachten Ausschläge, betrachtet.

Auf Grund der Verschiedenheit der Absorption in den von den Strahlen durchdrungenen Medien können natürlich große Fehler entstehen, wenn man Linienintensitäten mit größeren Wellenlängenunterschieden in dieser Weise miteinander vergleicht. Die Messungen wurden wegen dieser Intensitätsverluste korrigiert mittels Anwendung der bekannten Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlen in Luft und Aluminium. Wegen der schwer abschätzbaren Absorption in der Antikathode wurde nicht korrigiert, da sie sicher klein war. Es war nämlich keine Diskontinuität in dem kontinuierlichen Spektrum bei der Absorptions-

kante des Antikathodenmaterials bemerkbar. Auch wegen der Absorption im Kristall wurde nicht korrigiert.

Der Vorgang in der Spitzenkammer bei den Entladungen ist ja nicht näher bekannt, aber Kutzner hat festgestellt, daß zwischen der Spitze und der gegenüberstehenden Wand ein gewisses „empfindliches" Gebiet existiert, und daß Elektronen, die mit großer Geschwindigkeit in dieses Gebiet eintreten, zu Entladungen Anlaß geben. Die weit überwiegende Anzahl von den in das empfindliche Gebiet eintretenden Elektronen kann man in unserem Falle als von dem photoelektrischen Effekt beim Pt-Bleche herrührend betrachten. Diese Ansicht wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß in den bei den Messungen erhaltenen Kurven die L_{III}-Kante von Pt sehr stark hervortrat (Fig. 10). Wahrscheinlich ist der „Wirkungsgrad" des Pt-Bleches dabei nicht mit den Wellenlängen der einfallenden Strahlen stark veränderlich, und darum habe ich wegen der hiervon eventuell herrührenden Fehler bei Vergleich von Intensitäten verschiedener Linien nicht korrigiert.

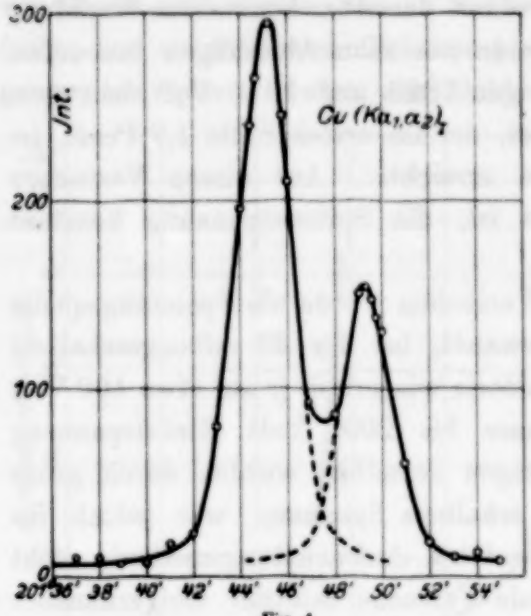


Fig. 4.

Vorbereitende Messungen. Zwecks Prüfung der Methode für quantitative Messungen wurde zuerst die Abhängigkeit der Quadrantenelektrometerausschläge von der Stärke des Elektronenstroms durch das Röntgenrohr bei konstanter Antikathodenspannung untersucht. Daß die Abhängigkeit zwischen dieser Stromstärke und der Strahlung eine lineare

Tabelle 3.

Stromstärke durch das Rohr in mA	Ausschläge in der Minute mm	Ausschlag / Stromstärke
4,2	396	94,3
6,2	562	90,7
8,2	730	89,0
10,2	911	89,3
12,2	1103	90,4
14,2	1265	89,1

ist, dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen. In der vorstehenden Tabelle 3 sind die Ergebnisse einer Messungsreihe zusammengestellt, wobei die Strahlung für jede Ablesung Entladungen während je einer Minute auslöste. Die Antikathodenspannung war dabei 16 kV. Die dritte Spalte, die das Verhältnis zwischen Ausschlag und Stromstärke enthält, zeigt ja deutlich, daß der Ausschlag als ein Maß der Strahlungsintensität betrachtet werden kann. Der größere Wert dieses Verhältnisses bei den ersten Ablesungen hat sicher seinen Grund in dem bei ihnen wenig ausgebildeten Wolframbelag auf der Antikathode. Der Glühfaden bestand nämlich aus diesem Metall.

Zwecks weiteren Beweises für die Anwendbarkeit der Methode wurden die Intensitäten der Cu-Linien $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ in erster und zweiter Ordnung verglichen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Fig. 4 u. 5 graphisch dargestellt. Die Kammereinstellungen sind als Abszissen genommen und die korrigierten Elektrometerausschläge als Ordinaten. In der ersten Ordnung sind die Kurven nicht ganz getrennt, aber, wie ersichtlich, erleiden die Maximalausschläge keine Einwirkung davon. Die Messungen in erster Ordnung sind mit einer Spitzenspannung von 1890 Volt, die in zweiter Ordnung mit einer solchen von 1913 Volt ausgeführt. Die Stromstärken durch das Röntgenrohr waren bzw. 6,2 und 14,2 mA, und die Antikathodenspannung betrug in beiden Fällen 1600 Volt. Nachdem die Kammereinstellung für die Maximalintensität bekannt war, wurde der Maximumausschlag fünf- bis zehnmal gemessen und hieraus der Mittelwert berechnet. Um die Einwirkung des Wolframbelags und eventueller zeitlicher Veränderungen der Strahlung zu eliminieren, wurde dabei, nach einer Messung der ersten Linie, die zweite Linie genommen, danach die erste usw. In der ersten Ordnung wurden dabei für die beiden Linien, unter Abzug der von der kontinuierlichen Strahlung verursachten Einwirkung, die Mittelwerte der Ausschläge 283 und 143 mm erhalten, woraus sich als Verhältnis der Intensitäten

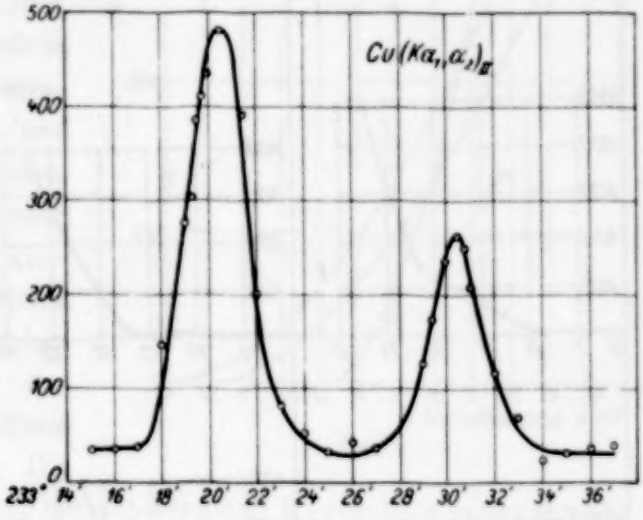


Fig. 5.

100 : 50,5 ergibt. In der zweiten Ordnung waren die entsprechenden Ziffern 445 und 227 mm, was das Verhältnis 100 : 51,0 ergibt. Diese Werte stimmen sehr gut mit früher ausgeführten Messungen in der

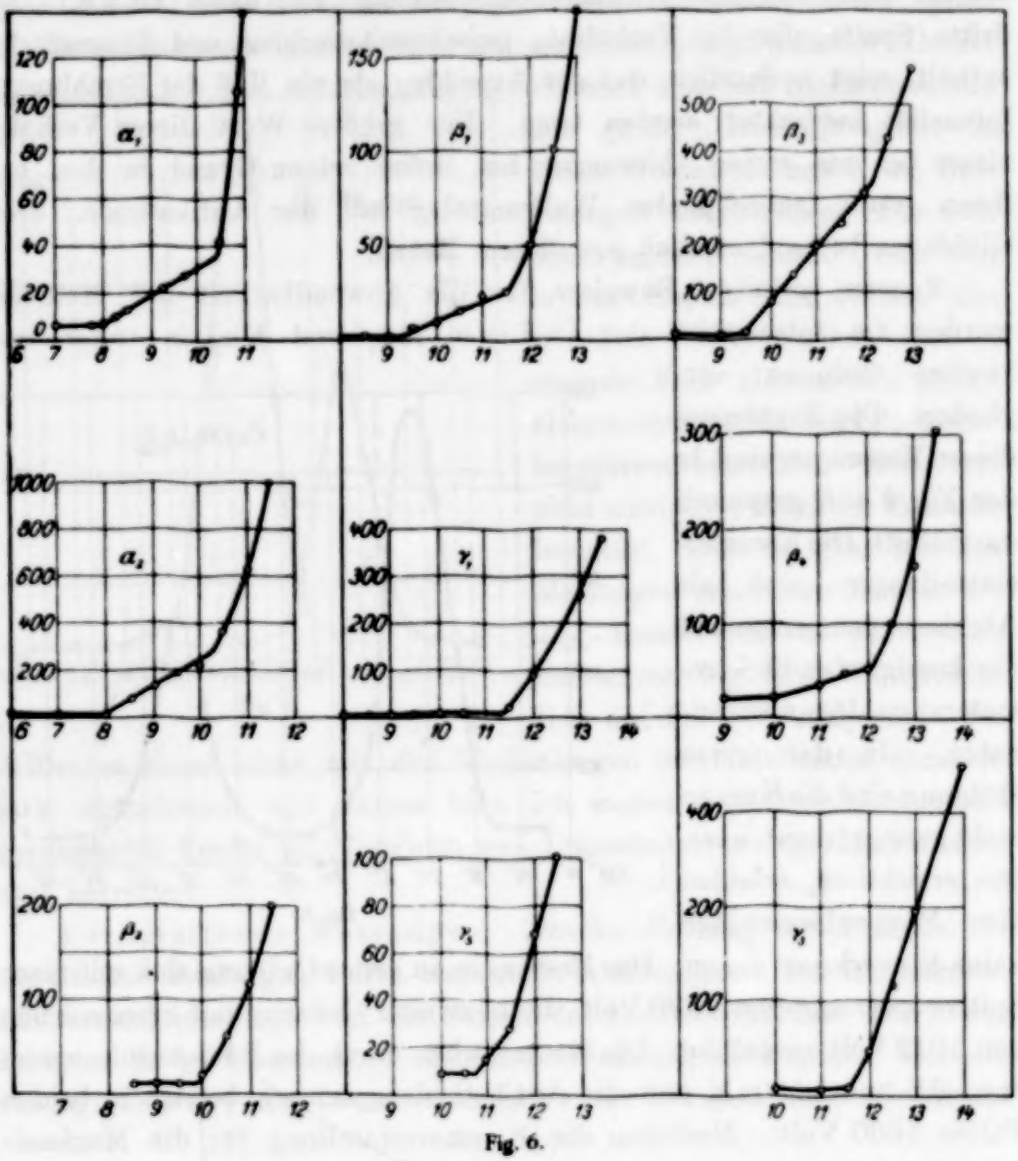


Fig. 6.

K-Reihe überein. Die beiden Linien liegen einander so nahe, daß die Korrektion für die Verschiedenheit der Absorptionskoeffizienten verschwindend ist.

Ergebnisse der Messungen von Linienintensitäten in den *L*-Reihen von Wolfram und Platin. Auf Grund ihrer großen Empfindlichkeit erwies sich die Methode als sehr geeignet, um Bestimmungen von Erregungsspannungen der Röntgenlinien auszuführen,

wobei man auch das Einsteinsche Gesetz für die kurzwellige Grenze des kontinuierlichen Spektrums verifizieren konnte. Dabei wurden Kristall und Spitzenkammer in Lagen festgehalten, die der fraglichen Linie entsprachen, die Spannung wurde stufenweise erhöht und die Elektrometerausschläge beobachtet. In den den Beobachtungen entsprechenden Kurven erhält man einen Knickpunkt sowohl bei der Spannung, welche dem Auftreten des kontinuierlichen Spektrums entspricht, als auch bei der Erregungsspannung der Linie. Um gute Ergebnisse zu liefern, muß natürlich die Antikathodenspannung sehr konstant sein, und man muß sie genau messen können. Das benutzte Voltmeter, dessen Ausschläge bis auf Zehntel Kilovolt abgelesen werden können, wurde in bezug auf seine Angaben kontrolliert. Fig. 6 gibt das Aussehen von neun bei Wolfram erhaltenen Erregungskurven. Die Schnittpunkte der als geradlinig betrachteten drei Kurventeile geben sowohl das Einsetzen der kontinuierlichen Strahlung als auch die Erregung der Linie in sehr guter Übereinstimmung mit der Formel $V = \frac{12{,}34\ \text{kV}}{\lambda\text{Å.-E.}}$, nach welcher die Erregungsspannungen der drei Liniengruppen 10,2, 11,5 und 12,1 kV sind. Diese drei verschiedenen Erregungsgrenzen der *L*-Linien sind früher sowohl von Webster und Clark[1]) als auch von Hoyt[2]) nachgewiesen worden.

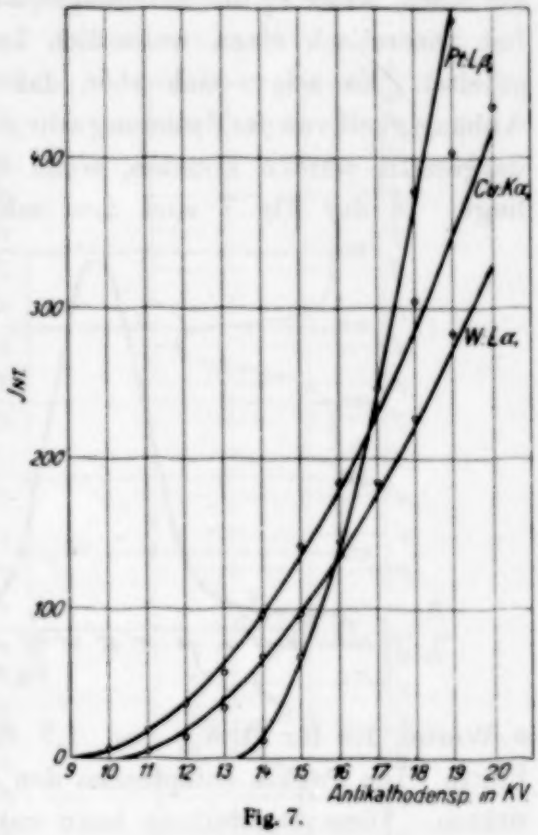


Fig. 7.

Weiter wurden einige Versuche angestellt, um bei konstantem Rohrstrom die Abhängigkeit der Linienintensität von der angelegten Spannung, die bis 20 kV gesteigert werden konnte, zu studieren. Um den durch die charakteristische Strahlung verursachten Ausschlag zu isolieren, muß der vom kontinuierlichen Spektrum verursachte Ausschlag abgezogen

[1]) Proc. Nat. Acad. **6**, 26, 1920.
[2]) Ebenda, S. 639.

werden, nachdem seine Größe durch Extrapolation berechnet worden war. Für den Zusammenhang zwischen der Linienintensität und der angelegten Spannung haben Webster und Clark das Gesetz $J = C(V - V_0)^{3/2}$ gefunden, wenn V_0 die Erregungsspannung der Linie bedeutet. Davis[1]) hat theoretisch einen wesentlich komplizierteren Ausdruck dafür hergeleitet. Es zeigte sich aber, daß die erhaltenen Ausschläge in ihrer Abhängigkeit von der Spannung sehr gut mittels der Formel $J = C(V - V_0)^n$ dargestellt werden konnten, wenn der Exponent n zwischen 1,5 und 2 liegt. In der Fig. 7 sind drei solche Kurven eingezeichnet, mit den

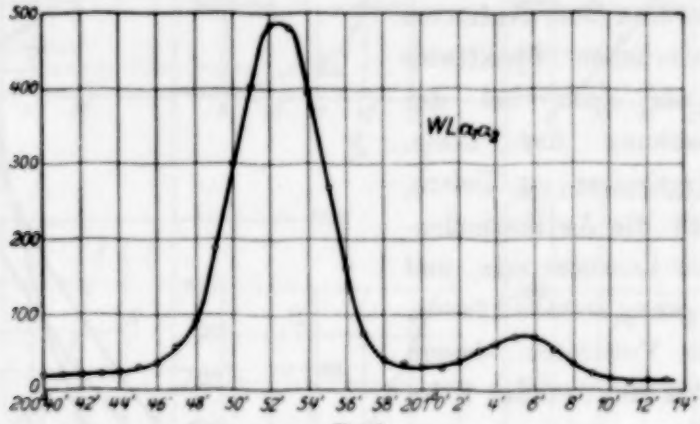


Fig. 8.

n-Werten 1,9 für Cu K_{α_1} und 1,7 für die L-Linien von Wolfram und Platin. Die Punkte entsprechen den bei diesen Linien abgelesenen Intensitäten. Diese Darstellung kann natürlich nur für niedrige Spannungen gelten, denn infolge der Absorption in der Antikathode wird bei höherer Spannung eine Maximalintensität der Linie bewirkt.

Bestimmungen von relativen Linienintensitäten in den L-Reihen von Wolfram und Platin wurden in derselben Weise angeordnet wie bei den oben erwähnten vorbereitenden Messungen des K_α-Dubletts des Kupfers. In den Fig. 8, 9 und 10 sind einige Versuchsreihen solcher Messungen graphisch dargestellt. Es muß darauf hingewiesen werden, daß, wenn von mit dieser Methode gemessenen Linienintensitäten gesprochen wird, man sie nicht in der Bedeutung von Strahlenenergie, sondern als Anzahl der Röntgenimpulse in der Sekunde zu nehmen hat.

In Fig. 10, die den stärksten W-$L\gamma$-Linien entspricht, tritt eine interessante Wirkung des gegenüber der Spitze befindlichen Platinbleches zutage. Bei der langwelligen Seite der Linie γ_2 ist eine starke Verminderung der durch die kontinuierliche Strahlung bewirkten Ausschläge

[1]) Phys. Rev. **11**, 433, 1918.

bemerkbar. Die in diesem Wellenlängenbereich liegende L_{III}-Kante von Platin gibt unmittelbar die Erklärung dieser Diskontinuität. Die Kammer reagiert also empfindlicher auf Strahlen, deren Wellenlänge an der kurzwelligen Seite der Kante liegt, als auf langwelligere Strahlen. Um aus

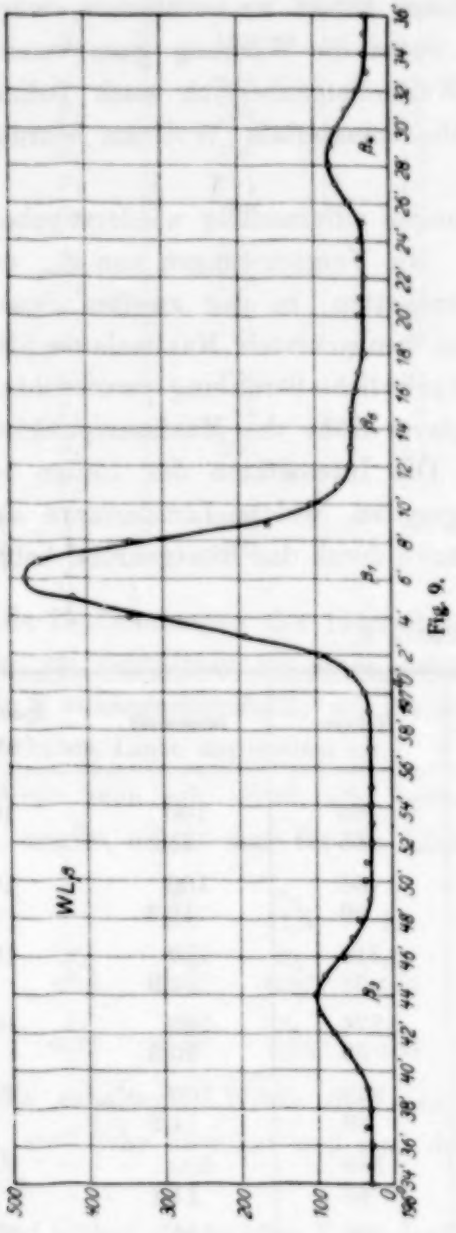


Fig. 9.

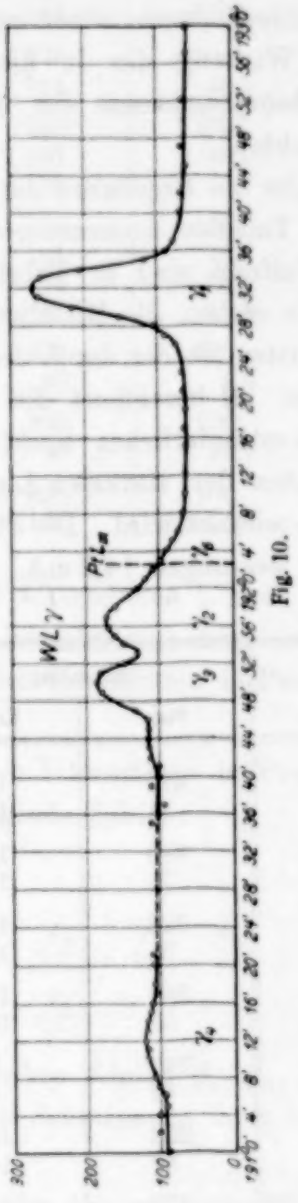


Fig. 10.

dieser Messungsreihe die relativen Intensitäten von Linien an den verschiedenen Seiten dieser Kante zu vergleichen, kann man natürlich nicht direkt das Verhältnis der Höhen der Maximumpunkte über dem kontinuierlichen Spektrum nehmen. Wenn man aber die Ordinaten an der einen Seite der Kante mit einem solchen Faktor multipliziert, daß die

der Intensität des kontinuierlichen Spektrums entsprechenden Ordinaten an den beiden Seiten der Kante gleich werden, kann man die Höhen der Maximumpunkte als miteinander vergleichbar betrachten. Dabei wird die Annahme gemacht, daß die kontinuierliche Strahlung im ganzen Gebiet dieselbe Stärke hat. Um diesen Effekt zu verhindern, wurde das Platinblech durch Silber ersetzt, wobei die Wirkung ganz verschwand. Eine Wirkung der in diesem Wellenlängenbereich auch befindlichen L_{II}-Absorptionskante des Antikathodenmaterials Wolfram wurde nicht beobachtet.

Um die Ergebnisse der Messungen ziffernmäßig wiederzugeben, sind sie in Tabellen zusammengestellt. Die Vergleichungen von L_{α_1} und L_{α_2} bei Wolfram sind in Tabelle 4 enthalten; in der zweiten Spalte der Tabelle stehen die Mittelwerte der beobachteten Maximalausschläge, in der dritten die der durch die kontinuierliche Strahlung verursachten Ausschläge. H bezeichnet die korrigierte Höhe des Maximumpunktes über dem kontinuierlichen Spektrum. Die Intensitäten der Linien sind in Prozenten der stärksten Linie angegeben, welche Linienstärke also mit 100 bezeichnet wird. Die Stromstärke durch das Röntgenrohr betrug bei diesen Messungen 14,2 mA.

Tabelle 4.

W Linie	Ausschlag Max.	Ausschlag Kont.	H korr.	Intensität	Spannung kV
α_1	471	19	463	100	16
α_2	71	16	55	11,6	
α_1	460	15	456	100	16
α_2	71	15	56	12,3	
α_1	327	14	318	100	16
α_2	51	13	38	11,9	
α_1	383	13	376	100	16
α_2	52	13	39	10,3	
α_1	348	9	349	100	20
α_2	47	8	39	11,2	
α_1	396	14	389	100	20
α_2	57	14	43	11,1	
α_1	378	14	371	100	20
α_2	54	14	40	10,8	

Als Mittelwert für die Intensität von L_{α_2} ergibt sich hieraus 11,3.

Die nächste Tabelle 5 enthält Vergleichungen der übrigen stärkeren Linien α_1, β_1, β_2 und γ_1. Bei diesen und allen folgenden Messungen betrug die Antikathodenspannung 20 kV und die Stromstärke 14,2 mA.

Tabelle 5. Spannung 20 kV, Stromstärke 14,2 mA.

W Linie	Ausschlag Max.	Ausschlag Kont.	H korr.	Intensität
α_1	327	14	318	100
β_1	168	15	155	50,3
α_1	383	13	376	100
β_1	194	15	181	48,1
α_1	396	14	390	100
β_1	194	10	197	48,0
β_2	100	9	92	23,6
α_1	306	9	302	100
β_1	149	10	141	46,7
β_2	83	10	73	24,1
γ_1	40	9	31	10,3
α_1	374	11	371	100
γ_1	42	9	33	8,9
α_1	308	14	298	100
γ_1	41	11	30	10,1
β_1	360	33	336	100
β_2	219	34	190	56,6

Die Bestimmungen der Intensitäten der schwächeren Linien, β_3, β_4, γ_2 usw., im Verhältnis zu einer stärkeren benachbarten Linie sind in Tabelle 6 zusammengestellt, wo die erhaltenen Intensitäten in Prozenten der stärksten Linie angegeben sind.

Wenn man schließlich alle beobachteten Intensitäten in Prozenten von α_1 angibt, erhält man für die Linien folgende Zahlen:

α_1	α_2	l	η				
100	11,3	2,4	1,1				
β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_9	β_{10}
48,4	25,0	6,97	4,26	0,2	1,2	0,6	0,6
γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	γ_6		
9,77	1,42	1,93	0,58	0,43	0,27		

Die erhaltenen Werte der sehr schwachen Linien β_5, β_9, β_{10}, γ_5 und γ_6 sind sehr unsicher und sind daher nur Schätzungen ihrer Größenordnung.

Auf Grund der großen Veränderlichkeit der Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen im fraglichen Wellenlängengebiet muß man dann diese beobachteten Verhältnisse wegen der Einwirkung der Absorption in Luft und Aluminium korrigieren. Als Bedeckung für die Spektrographenspalte diente bei diesen Messungen eine Al-Folie von der Dicke 0,012 mm, und der Kammerspalt war mit einer gleichartigen Folie bedeckt.

Der Weg der Strahlen in atmosphärischer Luft betrug 31 cm. Um diese Korrektion auszuführen, hat man also jede der beobachteten Intensitäten mit dem Faktor

$$e^{31(\mu-\mu_\alpha)+0{,}0024(\mu'-\mu'_\alpha)}$$

zu multiplizieren, wenn man fortdauernd die Intensität von α_1 mit 100 bezeichnet. μ und μ' bedeuten dabei die bekannten Absorptionskoeffizienten der fraglichen Linie in Luft und Al, μ_{α_1} und μ'_{α_1} dieselben Koeffizienten der Linie α_1. Die in dieser Weise korrigierten Zahlen entsprechen der Intensitätsverteilung, unmittelbar nachdem die Strahlen die Antikathode verlassen haben.

Tabelle 6. Spannung 20 kV, Stromstärke 14,2 mA.

W Linie	Ausschlag Max.	Ausschlag Kont.	H korr.	Intensität
α_2	646	133	537	100
l	197	82	117	21,8
α_2	547	118	449	100
η	147	104	44	9,8
l	170	77	94	20,8
β_1	488	30	475	100
β_3	101	31	70	14,7
β_4	73	30	43	9,0
β_6	42	30	12	2,5
β_1	455	37	430	100
β_3	96	35	61	14,2
β_4	72	35	37	8,6
β_2	490	61	441	100
β_5	65	61	4	0,9
β_9	71	61	10	2,3
β_{10}	71	61	10	2,3
γ_1	485	110	382	100
γ_3	185	110	76	19,9
γ_2	167	110	58	15,2
γ_4	124	103	21	5,5
γ_5	128	110	18	4,4
γ_1	206	51	156	100
γ_3	83	52	31	19,9
γ_2	74	51	23	14,7
γ_1	336	60	282	100
γ_3	117	59	58	20,6
γ_2	105	60	45	15,9
γ_6	69	61	8	2,8
γ_1	470	80	397	100
γ_3	163	90	74	18,6
γ_2	137	90	48	12,1
γ_4	130	105	25	6,3

Für die aus der Antikathode kommende Anzahl von Lichtquanten mit einer bestimmten Frequenz kann man den Ausdruck

$$C \cdot N \cdot E_\nu F(V, V_0, \varkappa, b)$$

ansetzen. Hier bedeutet N die Zahl der in der Sekunde auf die Antikathode auftreffenden Elektronen, und E_ν ist der Bruchteil der Anzahl angeregter Atome, welche gerade Strahlung von der Frequenz ν emittieren. V_0 bedeutet die Erregungsspannung und $\varkappa$ den Absorptionskoeffizienten des Antikathodenmaterials für die betreffende Strahlung, b ist die für das Antikathodenmaterial charakteristische Thomson-Whiddingtonsche Konstante, welche seine Bremskraft für Kathodenstrahlen angibt. Die Aufgabe relativer Intensitätsmessungen ist, die relative Größe der Faktoren E_ν zu bestimmen, welche also die Häufigkeit der verschiedenen Elektronensprünge angeben und wahrscheinlich für jedes Atom konstant sind.

Das beobachtete Intensitätsverhältnis zwischen zwei Linien mit verschiedenen Erregungsspannungen ist also von der angelegten Antikathodenspannung abhängig. Nur wenn diese Spannung unendlich wächst, nähert sich das Verhältnis einem konstanten Wert. Um diesen berechnen zu können, muß man also die Kenntnis der Funktion F haben und die beobachteten Intensitäten durch $F(V, V_0, \varkappa, b)$ dividieren. Für die Funktion F hat Davis, zwar von ganz schematischen Betrachtungen ausgehend, einen mit den Beobachtungen doch gut übereinstimmenden Ausdruck hergeleitet. In diesem kommt ein nicht auswertbares Integral vor, aber für niedrige Spannungen kann man eine Reihenentwicklung nach Potenzen von $\varkappa/b$ benutzen mit den Koeffizienten als Polynomen in V und V_0, wobei der von $\varkappa/b$ unabhängige Term $(V - V_0)^2$ wird. Die von $\varkappa/b$ abhängigen Glieder sind für die bei diesen Messungen benutzte Spannung ganz klein, wenn man einen wahrscheinlichen Wert des nicht näher bekannten Koeffizienten b annimmt. Da außerdem keine von der Antikathode herrührende L-Absorptionskante bemerkbar war, habe ich die Einwirkung der Wellenlängenabhängigkeit des Koeffizienten $\varkappa$ vernachlässigt. Für die Funktion F habe ich nicht den von Davis gegebenen Ausdruck benutzt, sondern $(V - V_0)^{1,7}$, welcher ja den von mir erhaltenen Intensitätsspannungskurven gut entspricht.

Wenn man die Intensität von α_1 fortdauernd gleich 100 setzt, muß man also die gefundenen Intensitätszahlen, die nicht zur Kante L_{III} gehören, noch mit einem Faktor $\left(\frac{V - V_0^{\text{III}}}{V - V_0}\right)^{1,7}$ multiplizieren. In Tabelle 7 sind sowohl die Korrektionsfaktoren für Absorption als auch diese letzt-

erwähnten Faktoren und in der letzten Spalte die erhaltenen relativen Werte der Größen E_ν angegeben. Die Absorptionskoeffizienten sind durch Interpolation aus Siegbahns „The Spectroscopy of X-Rays" gewonnen.

Tabelle 7.

W Linie	$\frac{\mu-\mu_a}{\varrho}$ Luft	$\frac{\mu-\mu_a}{\varrho}$ Al	Korr.-Fakt. für Absorption	$\left(\frac{V-V_0^{III}}{V-V_0}\right)^{1,7}$	E_ν
l	3,4	27	1,35	1	3,2
α_2	0,3	2	1,02	1	11,5
α_1	0	0	1	1	100
η	— 0,7	— 5	0,94	1,27	1,3
β_4	— 2,3	— 12	0,85	1,44	5,2
β_6	— 2,4	— 12	0,85	1	1,0
β_1	— 2,6	— 13	0,84	1,27	51,8
β_3	— 2,7	— 15	0,82	1,44	8,2
β_2	— 3,1	— 16	0,81	1	20,0
β_{10}	— 3,5	— 17	0,79	1,44	0,7
β_9	— 3,5	— 18	0,79	1,44	0,7
β_5	— 3,5	— 17	0,79	1	0,2
γ_5	— 4,2	— 21	0,75	1,27	0,41
γ_1	— 4,5	— 23	0,73	1,27	9,1
γ_6	— 4,5	— 23	0,73	1,27	0,3
γ_2	— 4,8	— 24	0,72	1,44	1,48
γ_3	— 4,8	— 24	0,72	1,44	2,01
γ_4	— 5,2	— 26	0,71	1,44	0,59

Auch wurden einige Messungen der stärksten Linien mit Platin als Antikathodenmaterial ausgeführt. Als solches diente dabei einigemal ganz dünnes Platinblech, welches infolge der Wärmeentwicklung beim

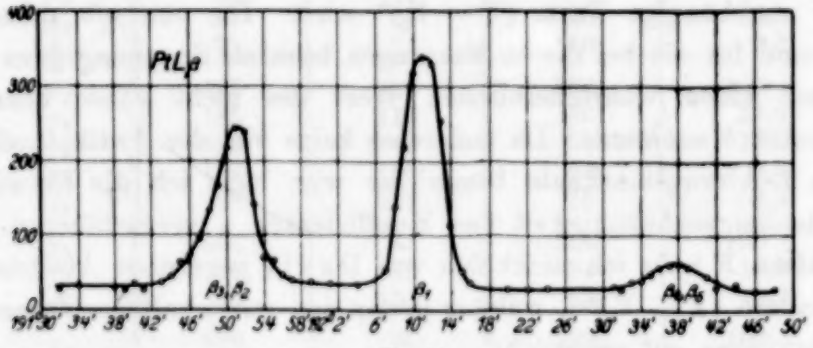


Fig. 11.

Anprallen der Elektronen oft schmolz. Unter solchen Umständen wurde während einiger Minuten eine drei- bis viermal vergrößerte Intensität beobachtet. Um den Wolframbelag zu vermeiden, wurde hierbei als Glühkathode ein mit Calciumoxyd präparierter Platinfaden benutzt. Das

erwähnte, der Spitze gegenüberliegende Platinblech war natürlich bei diesen Messungen nicht zweckmäßig, sondern wurde mit einem Silberblech vertauscht. Einige der L-Linien des Platins, darunter β_2 und β_3, liegen so nahe zusammen, daß sie nicht voneinander isoliert werden können, und da in solchen Fällen die Linienbreiten verschieden sind, kann man nicht die Maximalhöhe über dem kontinuierlichen Spektrum als ein Maß der Intensität betrachten, sondern muß mit den entsprechenden Flächen rechnen. Fig. 11 gibt eine graphische Darstellung einer Messungsreihe der Pt-Linien β_1, $\beta_{2,3}$ und β_4, und die Tabelle 8 enthält einen Abriß der

Tabelle 8. Spannung 20 kV, Stromstärke 14,2 mA.

Pt Linie	Ausschlag Max.	Ausschlag Kont.	H korr.	Intensität
α_1	455	28	436	100
α_2	76	26	50	11,4
α_1	450	90	367	100
α_2	125	86	39	10,6
α_1	1100	90	1037	100
α_2	203	77	128	12,3
α_2	276	88	194	100
l	103	52	51	26,3
η	60	42	18	9,3
α_1	449	28	430	100
β_1	196	30	168	39,1
β_1	321	30	300	100
γ_1	94	26	69	23
β_1				100
$\beta_{2,3}$				79,8
$\beta_{4,6}$				12,9

Tabelle 9.

Pt Linie	Beobachtete Intensität	$\frac{\mu-\mu_\alpha}{\varrho}$ Luft	$\frac{\mu-\mu_\alpha}{\varrho}$ Al	Korr.-Fakt. für Absorption	$\left(\frac{V-V_0^{III}}{V-V_0}\right)^{1,7}$	E_ν
l	3,0	2,0	16	1,14	1	3,4
α_2	11,4	0,1	0,3	1	1	11,4
α_1	100	0	0	1	1	100
η	1,1	— 0,7	— 4	0,96	1,46	1,5
β_4	5,0	— 1,9	— 9	0,91	1,72	(5,2)
β_6		— 1,9	— 9	0,91	1	1,5
β_1	39,1	— 2,1	— 11	0,89	1,46	50,8
β_3	31,2	— 2,3	— 11	0,88	1,72	(8,2)
β_2		— 2,3	— 11	0,88	1	22,7
γ_1	9,0	— 3,6	— 13	0,84	1,46	11,1

erhaltenen Ziffern. In Tabelle 9 sind schließlich die Korrektionsfaktoren für Absorption und Verschiedenheit der Erregungsspannungen enthalten. Bei Messungen der Pt-Linien war der Kammerspalt mit einer Folie aus

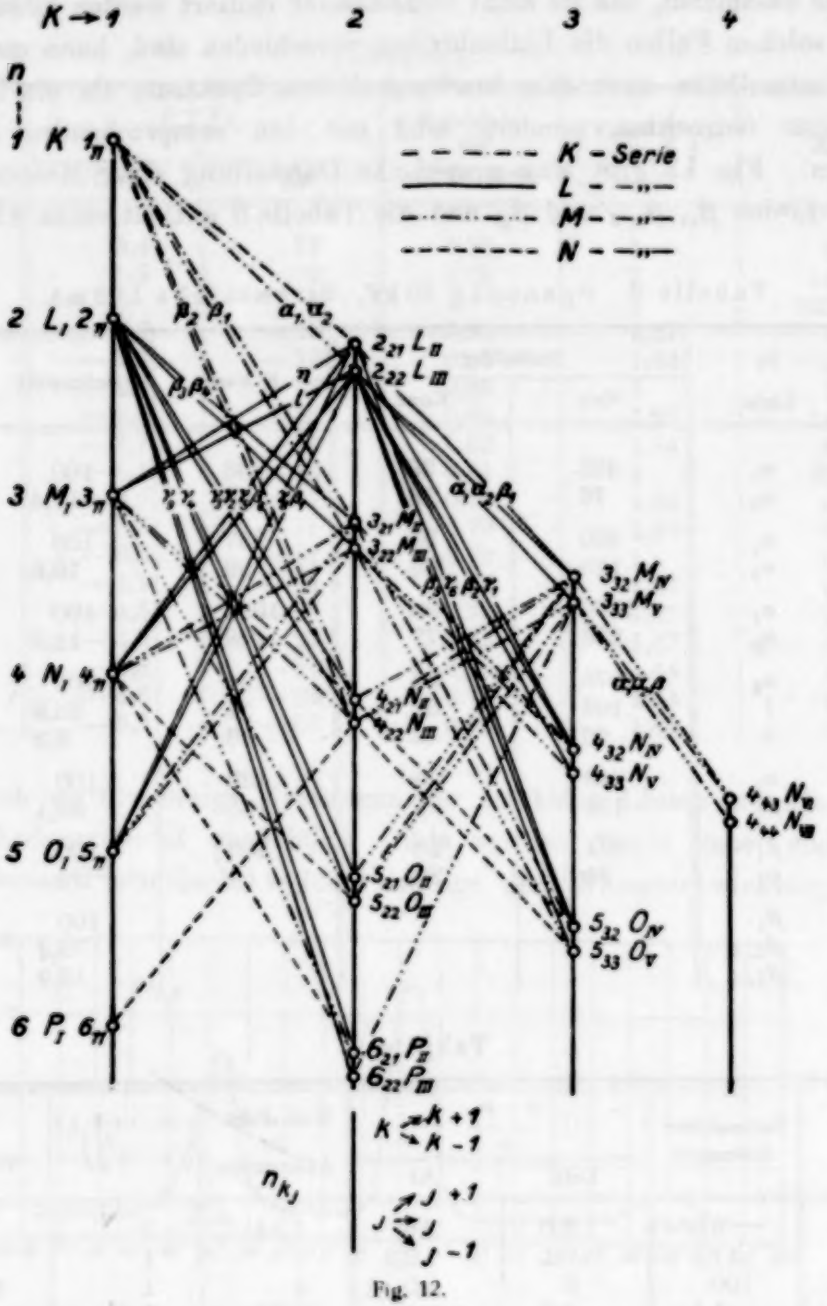


Fig. 12.

Goldschlägerhaut bedeckt, so daß man nur mit einer Al-Absorptionsschicht von 0,012 mm zu rechnen hat. Nach dem Einsteinschen Gesetz hat man für die *L*-Linien des Platins die Erregungsspannungen 11,5, 13,2 und 13,9 kV, und mit diesen Werten ist die zweite Korrektion durch-

geführt. Um die Intensitäten der zusammenfallenden Linien voneinander zu trennen, sind für β_3 und β_4 dieselben Werte der „beobachteten Intensitäten" berechnet, um β_2 und β_6 zu isolieren. Selbstverständlich veranlaßt dieses Verfahren Unsicherheiten in den resultierenden E-Werten für β_2 und β_6.

Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den Intensitäten in optischen Spektren der Alkalimetalle. Betreffs der Resultate in den optischen Spektren und der daraus hergeleiteten Intensitätsregeln verweise ich auf Dorgelos obenerwähnten zusammenfassenden Bericht in der Physikalischen Zeitschrift, wo er auch die Intensitäten der Röntgenstrahlen betrachtet und die den Röntgenniveaus entsprechenden optischen Terme angibt. Um eine Übersicht der den verschiedenen Röntgenlinien entsprechenden Anfangs- und Endniveaus zu geben, ist in Fig. 12 das bekannte Landésche Niveauschema reproduziert, in dem auch die die verschiedenen Niveaus charakterisierenden Quantenzahlen angegeben sind.

Daß das in der K-Reihe gemessene Intensitätsverhältnis 2 : 1 bei K_{α_1} und K_{α_2} in Übereinstimmung mit den Intensitätsregeln von Ornstein, Burger und Dorgelo steht, ist früher bereits bemerkt worden. Von den gemessenen L-Linien betrachten wir zuerst das „zusammengesetzte Dublett" α_1, α_2, β_1, für welches man nach den Intensitätsregeln 9 : 1 : 5 zu erwarten hat. Aus den Messungen ergibt sich:

$$\text{bei W} \quad \alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 = 9 : 1{,}0 : 4{,}7,$$
$$\text{bei Pt} \quad \alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 = 9 : 1{,}0 : 4{,}6.$$

Ein analog zusammengesetztes Dublett bilden β_2 und γ_1, aber die beiden Komponenten der ersteren Linie fallen zusammen. Nach den Regeln würde hier das Intensitätsverhältnis 2 : 1 sein. Die Messungen geben:

$$\text{bei W} \quad \beta_2 : \gamma_1 = 2 : 0{,}91,$$
$$\text{bei Pt} \quad \beta_2 : \gamma_1 = 2 : 0{,}98.$$

Bei diesen der diffusen Nebenserie entsprechenden Dubletts ist die Analogie mit dem optischen Spektrum sehr deutlich. Die Abweichung der Stärke der Linie β_1 um ungefähr 10 Proz. von der erwarteten Intensität liegt wahrscheinlich innerhalb der Fehlergrenzen.

Von den übrigen Linien mit denselben Endniveaus wie diese sind l und η nebst β_6 und γ_5 gemessen, bei welchen beiden Dubletts man dasselbe Intensitätsverhältnis 2 : 1 zu erwarten hat. Das Ergebnis ist:

$$\text{bei W} \quad l : \eta = 2 : 0{,}81,$$
$$\text{bei Pt} \quad l : \eta = 2 : 0{,}88.$$

und die unsichere Schätzung von β_6 und γ_5 bei W gibt:

$$\beta_6 : \gamma_5 = 2 : 0{,}82.$$

Bei allen diesen Dubletts ist die schwächere Komponente zu schwach. Das entgegengesetzte Verhältnis hat man bei den Dubletts, bei welchen die Elektronen von verschiedenen Anfangsniveaus in ein einfaches Endniveau, ähnlich wie in der *K*-Reihe, übergehen. Die inneren Quantenzahlen der Anfangsbahnen sind hier 2 und 1, und darum sollte man dies Intensitätsverhältnis erwarten. Bei Wolfram erhält man aber:

$$\beta_3 : \beta_4 = 8{,}2 : 5{,}2 = 3 : 1{,}90,$$
$$\gamma_3 : \gamma_2 = 2{,}01 : 1{,}48 = 4 : 2{,}95.$$

Bei Pt sind ja diese Linien nicht von anderen isoliert und können darum kaum mit genügender Genauigkeit gemessen werden. Die Stärken der letzterwähnten Linien stimmen gut mit den Messungen von Duane und Patterson überein, nach welchen

$$\beta_3 : \beta_4 = 15 : 9 = 3 : 1{,}8,$$
$$\gamma_3 : \gamma_2 = 9 : 7 = 4 : 3{,}1$$

ist. Diese Werte sind nicht wegen der bei ihren Versuchsanordnungen sicher nicht unbedeutenden Absorption korrigiert. Durch Anbringung einer solchen Korrektion würde β_4 im Verhältnis zu β_3 stärker werden. Coster hat auch die visuelle Beobachtung gemacht, daß die Intensitäten der Komponenten dieser Dubletts mit wachsender Ordnungszahl der Elemente weniger verschieden werden. Bei Elementen mit niedriger Atomnummer stehen sie wahrscheinlich im Verhältnis 2 : 1. Obgleich also bei diesen Dubletts die gefundenen Intensitätsverhältnisse der Komponente nicht den auf optischem Gebiet gültigen Regeln gehorchen werden, ist es doch sehr bemerkenswert, daß sie nach diesen Messungen beide sehr nahe ganzzahlig befunden sind. Die auf optischem Gebiet diesen Röntgendubletts entsprechenden sogenannten Kombinationslinien liegen im Ultrarot; ihre Wellenlängen sind von Paschen[1]) bei Natrium und Kalium gemessen, der auch Schätzungen ihrer Intensität gemacht hat, nach welchen die stärkere Komponente etwa doppelt so stark als die andere zu sein scheint.

Die Analogie mit dem optischen Spektrum scheint also ganz gut für Linien zu gelten, die in L_{III} und L_{II} ihre Endniveaus haben, nicht aber für die, welche in L_I enden. Bei den ersterwähnten Dubletts scheint jedoch immer die kurzwelligere Komponente schwach zu sein, um ganz

[1]) Ann. d. Phys. **27**, 537, 1908.

mit den Regeln übereinzustimmen; und wenn man wegen der Absorption in der Antikathode und im Kristall korrigiert hätte, würde diese Abweichung ein wenig größer sein. Es ist auch denkbar, daß die Intensitätsregeln nicht mit derselben Genauigkeit auf dem Röntgengebiet gelten wie im optischen Spektrum. Wie Stoner[1]) bemerkt, würden Störungen verursacht werden können durch Elektronengruppen, die zwischen Anfangs- und Endniveau liegen.

Eine wichtige Frage, deren experimentelle Beantwortung sehr genaue Messungen erfordert, ist, ob die Intensitätsregeln für die Energie der Strahlen oder für die Anzahl von Lichtquanten gelten. Falls die Regeln auf dem Röntgengebiet auch wirklich exakt gelten, würden vielleicht genaue Messungen mit der benutzten Methode diese Frage beantworten können, weil die Lichtquanten dabei gezählt werden. Werden die erhaltenen Intensitätszahlen mit der entsprechenden Schwingungszahl multipliziert, so erhält man für die relativen Strahlenenergien folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} \text{bei W}\quad \alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 &= 9 : 1{,}0 : 5{,}4, \\ \beta_2 : \gamma_1 &= 2 : 1{,}0, \\ l : \eta &= 2 : 0{,}96, \\ \text{bei Pt}\quad \alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 &= 9 : 1{,}0 : 5{,}4, \\ \beta_2 : \gamma_1 &= 2 : 1{,}1, \\ l : \eta &= 2 : 1{,}1. \end{aligned}$$

Die Zahlen für l und η sind zwar hierdurch in nähere Übereinstimmung mit den Regeln gebracht, aber speziell β_1 ist zu stark geworden. Die Messungen und übrigen Reduktionen haben jedoch nicht die erforderliche Genauigkeit, um die Frage endgültig zu beantworten. Die Messungen im optischen Gebiet haben darüber keine sicheren Aufschlüsse geben können, weil die Wellenlängendifferenzen der gemessenen Multipletts im allgemeinen zu klein sind. Theoretische Gründe sprechen jedoch stark für die Ansicht, daß die Regeln für Lichtquanten gelten, und von verschiedenen Seiten sind Versuche gemacht, die Regeln zu verallgemeinern und zu deuten unter der Voraussetzung, daß man mit Intensität die Anzahl von Lichtquanten in der Zeiteinheit meint.

Fortgesetzte und wenn möglich genauere Messungen mit Anwendung der Geigerkammer können wahrscheinlich Aufschluß sowohl über diese Frage, als auch über die vielen anderen aktuellen Probleme der Röntgenstrahlenintensitäten geben.

[1]) Phil. Mag. 48, 719, 1924.

Zusammenfassung.

1. Eine Versuchsanordnung wird beschrieben, bei welcher die Geigerkammer als Zähler von Röntgenimpulsen benutzt wird und die in dieser bei den Entladungen übergehenden Elektrizitätsmengen aufgesammelt werden, wodurch eine bequeme Beobachtung der relativen Anzahl gezählter Impulse ermöglicht ist.

2. Durch Vorversuche wird gezeigt, daß die Methode für quantitative Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen geeignet ist.

3. Es sind Versuche über die Erregungsspannungen einiger L-Linien von Wolfram angestellt, wobei die Einteilung der Linien in drei Gruppen mit verschiedenen Erregungsspannungen bestätigt wird.

4. Für Spannungen bis 20 kV scheinen einige gemessene Linienintensitäten der L-Reihe in ihrer Abhängigkeit von der Spannung dem Gesetz $J = C(V - V_0)^{1,7}$ zu gehorchen.

5. Bestimmungen von relativen Intensitäten einer Anzahl von L-Linien von Wolfram und Platin sind gemacht.

6. Die dabei erhaltenen Resultate sind mit den von Ornstein, Burger und Dorgelo gefundenen, in optischen Spektren der Alkalimetalle geltenden Intensitätsregeln verglichen. Es zeigt sich dabei, daß diese Regeln für Röntgenlinien, die in L_{III} und L_{II} ihre Endniveaus haben, innerhalb der Fehlergrenze gelten, jedoch nicht für die Linien, welche in L_I ihre Endniveaus haben.

Die vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Upsala ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn meinen ergebensten Dank aussprechen sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse für dieselbe, als auch für die Überlassung der benötigten Hilfsmittel. Auch Herrn stud. D. Borg, der mich bei den Messungen unterstützt hat, bin ich viel Dank schuldig.

Upsala, den 25. Januar 1926.

Nachtrag. Nachdem das Vorstehende geschrieben wurde, habe ich Kenntnis der von Allison und Armstrong[1]) mittels der gewöhnlichen Ionisationsmethode ausgeführten Intensitätsmessungen in der L-Reihe von Wolfram erhalten. Diese beiden Forscher, welche also die oben erwähnten Versuche von Duane und Patterson wiederholt haben, haben mit größerer Strahlungsenergie gearbeitet und haben auch deshalb

[1]) Phys. Rev. **26**, 714, 1925.

viele der schwächeren Linien messen können. Ihre Resultate sind jedoch mit den meinigen nicht ganz vergleichbar, da die Antikathodenspannung bei ihnen wesentlich höher, ungefähr 31 kV war. In den meisten Fällen stimmen sie ziemlich gut überein. Betreffs des Intensitätsverhältnisses $\beta_3 : \beta_4$ sind jedoch die Ergebnisse merklich verschieden, indem ich ja ungefähr 3 : 2 (3 : 1,9) erhalten habe, während nach Allison und Armstrong das Verhältnis 2 : 1 (15 : 7,7) ist. Ihre Werte sind aber gar nicht wegen der Absorption korrigiert, welche, wie sie selbst bemerken, sicher groß, speziell in der Antikathode, war, und es ist klar, daß dies nicht unwesentlich auf ihre Werte eingewirkt hat. Die L_{III}-Absorptionskante des Antikathodenmaterials trat nämlich in ihren Kurven sehr stark hervor, und eine Vorstellung der quantitativen Einwirkung der totalen Absorption erhält man aus ihrer Angabe, daß beim Vergleich von β_1 und α_1 die letztere Linie etwas schwächer als die erstere gefunden wurde. Nach meinen Versuchen, wobei die Absorption sicher viel kleiner war, hat ja β_1 kaum die halbe Intensität von α_1. Die Wellenlängendifferenz zwischen α_1 und β_1 ist 194 und zwischen β_4 und β_3 39 X-E. Die bei ihren Versuchen bestehende Verschiedenheit des Korrektionsfaktors für Absorption bei den letzten Linien dürfte man darum auf bis ungefähr 20 Proz. desselben schätzen können, und durch Anbringen einer solchen Korrektion würde eine bessere Übereinstimmung mit meinen Resultaten erzielt werden. Ein anderer Unterschied zwischen ihren und meinen Resultaten, welcher nicht ganz auf Grund der Absorption erklärt werden kann, gibt das Verhältnis $\gamma_3 : \gamma_2$, für welches ich den Wert 1,36 und sie 1,59 erhalten haben.

Auf Grund der großen Absorption haben auch Allison und Armstrong keine Vergleichung der Intensitäten von Linien der α-Gruppe mit denen in der β- oder γ-Gruppe vorgenommen. Diese starke Absorption in der Antikathode wird natürlich teilweise durch die von ihnen benutzte hohe Spannung erklärt, aber falls die von der Antikathode ausgehenden Strahlen mit dieser einen kleinen Winkel gebildet haben, dürfte die Ursache zum großen Teil hierin liegen. (Vgl. Kettmanns oben zitierte Arbeit.)

Weiter haben neulich Nishina und Ray[1]) eine vorläufige Mitteilung über ihre mittels der photographischen Methoden ausgeführten Messungen der relativen Intensitäten der W-L-Linien α_1, α_2 und β_1 veröffentlicht. Ihr Resultat ist $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_3 = 100 : 10 : 43$. Dieses Ergebnis ist bei der-

[1]) Nature Febr. 1926.

selben Antikathodenspannung, 20 kV, wie bei meinen Messungen erhalten, aber die Spannung war bei ihnen nicht konstant, sondern Wechselspannung, welche sicher nicht dasselbe Intensitätsverhältnis wie konstante Spannung gibt. Bei der Reduktion der beobachteten Intensitäten wegen der Verschiedenheit der Erregungsspannungen haben Nishina-Ray eine von Rosseland ohne Berücksichtigung der Antikathodenabsorption theoretisch hergeleitete Formel: $J = \frac{C\nu}{k}\left(\frac{V - V_0}{V_0} - \log\frac{V}{V_0}\right)$ benutzt, k bedeutet die Thomson-Whiddingtonsche Konstante. Es zeigt sich, daß meine Messungen der Intensitätsspannung auch durch dies Gesetz sehr gut wiedergegeben werden können. Wenn man aber in meinem Falle dies Gesetz der Reduktion der Anzahl von Quanten zugrunde legt, wird der Faktor, womit man die Intensitäten der W-Linien, welche in den L_{II}-Niveaus enden, zu multiplizieren hat, 1,51. Das von mir empirisch gefundene Gesetz gibt den Korrektionsfaktor 1,26. Bei Benutzung der Rosselandschen Formel für diese Reduktion würden darum die von mir erhaltenen Endwerte der E_ν-Faktoren bei W in Tabelle 9 ungefähr 20 Proz. größer werden. Die entsprechenden Werte bei Pt würden 25 Proz. größer werden. Die aus meinen Messungen resultierenden Werte für die Linien β_1, γ_1 und η waren ja sämtlich zu klein, um ganz in Übereinstimmung mit den Intensitätsregeln zu sein, aber bei Benutzung des letzterwähnten Gesetzes werden die Endwerte dieser Linienstärken im allgemeinen zu groß. Um sichere Aufschlüsse über die Größe dieser Korrektion zu geben, ist aber die Abhängigkeit der Linienintensität von der Spannung und Antikathodenabsorption noch nicht, weder theoretisch noch experimentell, genügend untersucht.

Größenverteilung in dispersen Systemen.

Von **A. Gyemant** in Berlin.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1926.)

Untersuchung über den Mechanismus der Verteilung der dispergierten Teilchen auf die verschiedenen Größen und über die die Verteilung bestimmenden Faktoren.

§ 1. In dispersen Systemen wirkt die Grenzflächenspannung zwischen disperser und dispergierender Phase im Sinne einer Vereinigung der Teilchen, die elektrische Ladung und die Solvatation im Sinne einer Zerteilung. Beide Momente halten sich das Gleichgewicht, falls das System stabil ist. Je mehr die zerteilenden Faktoren über die vereinigenden überwiegen, um so feiner der Dispersitätsgrad. Die Größe der Teilchen ist demnach eine Funktion der drei genannten Faktoren.

Im folgenden wird versucht, diesen Zusammenhang mathematisch abzuleiten. Vor einiger Zeit versuchte ich eine Art statischer Ableitung [1]). Der Ausdruck der potentiellen Energie als Funktion des Teilchenradius, nach demselben variiert und Null gesetzt, ergab den gesuchten Zusammenhang. Eine Tatsache erweckte aber schon damals Zweifel an der Allgemeingültigkeit dieser Darstellung, daß nämlich die dispersen Systeme nicht gleichmäßig, sondern meist polydispers sind: die Teilchen ordnen sich verhältnismäßig steil um einen bestimmten Mittelwert. Die bestimmenden Faktoren, so insbesondere auch die Flächenladung sind aber — wie experimentell bekannt — für alle Größen gleich. Daraus folgt schon, daß der Radius keine eindeutige Funktion jener Faktoren sein kann.

In der Suche nach dem Mangel im obigen Gedankengang ergab sich nun folgender: Die statische Ableitung setzt Reversibilität des Vorganges voraus, sie hat nur dann einen Sinn, wenn das Gleichgewicht von beiden Seiten her erreicht werden kann. Nun werden die Kolloide häufig gerade in reversible und irreversible eingeteilt. In die erste Gruppe gehören aber nur jene Stoffe, die nur infolge ihres hochmolekularen Baues kolloid sind, von einer zweiten Phase kann hier also nicht wohl die Rede sein. Bei solchen ist die erwähnte Ableitung berechtigt. Bei den irreversiblen Solen jedoch steht es außer Zweifel, daß jede Dispersitätsverminderung mit Abnahme der freien Energie einhergeht. Ein sich selbst überlassenes Sol wird mit der Zeit höchstens gröber. Eine Zerteilung durch bloße

[1]) Gyemant, Grundzüge der Kolloidphysik, S. 40 ff. Braunschweig, Sammlung Vieweg, 1925.

Ladungserhöhung, sogenanntes Peptisieren, erfolgt nur unter besonders günstigen Bedingungen ohne äußeres mechanisches Zutun und, wie mikroskopisch nachgewiesen, auch nur dann, wenn vorhin keine Vereinigung der Teilchen, höchstens ein Haftenbleiben aneinander stattfand. Damit soll nicht etwa jede Möglichkeit einer Zerteilung durch bloße Ladungsänderung abgelehnt, nur festgestellt werden, daß ihr eine untergeordnete Bedeutung zukommt. In noch viel höherem Maße gilt das Gesagte für Suspensionen und Emulsionen. Alle stabilen dispersen Systeme (im strengeren Sinne) entstehen daher aus noch disperseren. Entweder ist dieses letztere tatsächlich der Ausgangspunkt (z. B. echte Lösungen) oder aber es wird durch mechanisches Zerteilen ein solches künstlich hergestellt (elektrische Zerstäubung, Kolloidmühle usw.). Dem Vorgang der Dispergierung wird man hier durch besondere Anfangsbedingungen gerecht. Das, was weiterhin vor sich geht und einer theoretischen Untersuchung zugänglich ist, ist die Vereinigung der Teilchen. Dieselbe wird so lange stattfinden, bis eine relative Gleichgewichtslage eintritt, welche von den eingangs erwähnten Faktoren abhängt.

Somit handelt es sich um die dynamische Fragestellung nach der Aggregierung einer gegebenen, weitgehend dispersen Verteilung. Jedoch verläuft der Vorgang nicht wie bei der analogen Betrachtung von Smoluchowski[1]) bis zur vollständigen Koagulation, hört vielmehr an einem bestimmten Punkt auf. Dies ist nur so möglich, daß die fortab stattfindenden Zusammenstöße unwirksam sind, während bei der Koagulation alle zur Verschmelzung führen. Es erhebt sich hiermit die Frage nach dem Kriterium der Wirksamkeit eines Zusammenstoßes. Ist dieses bekannt, so wird es möglich sein zu sagen, wo die Aggregierung aufhört, welche Verteilung also der erreichte stabile Zustand aufweist. Die Beantwortung dieser Frage soll in möglichst einfacher, sogar etwas zu stark schematisierter Weise gegeben werden.

§ 2. Es sei der Zusammenstoß zweier Teilchen vom Radius R_1 und R_2 betrachtet. Die genannten drei Faktoren sind zahlenmäßig in folgender Weise definiert.

Die Grenzflächenspannung steht in engem Zusammenhang mit der Molekularanziehung des dispersen Bestandteils; das Potential, auf je eine Molekel in der Entfernung r bezogen, ist durch $-\frac{\varkappa}{r^n}$ gegeben.

Die Flächenladung sei so gedacht, daß pro Flächeneinheit σ Ionen von der Wertigkeit ν adsorbiert sind und die Ladung des Teilchens be-

[1]) Phys. ZS. **17**, 585, 1916.

wirken. Die innere Belegung der Doppelschicht ist diffus verteilt. Die mittlere Entfernung zweier adsorbierter Ionen ist $\frac{1}{\sqrt{\sigma}}$.

Jedes dieser Ionen ist mehr oder weniger hydratisiert und bindet daher das Wasser auch an das Teilchen. Zwar wissen wir jetzt, daß sich die Hydratation unmittelbar nur als Arbeitsbetrag angeben läßt, nämlich jene, welche ein Ion elektrostatisch leistet, wenn es aus dem Lösungsmittel in das Vakuum gelangt. Jedoch wollen wir hier nicht diese Größe einführen, sondern eine andere, auf deren Ableitung aus ihr allerdings nicht eingegangen werden soll. Unsere Vorstellung ist nämlich die, daß durch den Zusammenstoß die Teilchen sich in einer durch die Wasserhülle vorgeschriebenen Entfernung voneinander befinden. Je stärker die Hydratation der Teilchen, um so weniger Wasser wird durch den Stoß beiseite gedrängt, um so größer daher diese Entfernung. Letztere sei mit $2d$ bezeichnet, wobei also d etwa die Dicke der festgebundenen Wasserhülle bedeutet.

Der Zusammenstoß wird im einzelnen sehr verschieden ausfallen, falls man nämlich eine genaue Beschreibung aller Einzelheiten wünscht. Allgemein läßt sich jedoch folgendes sagen: Befinden sich einmal die Teilchen in der soeben gekennzeichneten Entfernung voneinander, so treten die ionalen und molekularen Kräfte in Wirksamkeit, und zwar in entgegengesetzter Richtung. Überwiegt die erste, so prallen die Teilchen voneinander ab, der Stoß war erfolglos. Überwiegt dagegen die zweite, so verschmelzen die Teilchen.

Die Größe beider Kräfte soll jetzt angegeben werden. Nur roh, da strenggenommen statistische Betrachtungen über die beim Zusammenstoß eintretenden Lagemöglichkeiten und Mittelung aus denselben erforderlich wären. Die Abstoßung wird aber jedenfalls von der Form sein:

$$C_1 \frac{\nu^2 e^2 \sigma^2}{4 d^2 \varepsilon}$$

(e = Elementarladung, ε = Dielektrizitätskonstante des Wassers), wo C_1 das Ergebnis der erwähnten geometrischen Betrachtungen darstellt. Wie ersichtlich, ist in diesem Ausdruck der Einfluß der diffusen Belegung außer acht geblieben. Er gilt daher nur für kleine Elektrolytkonzentrationen, während für größere, wo die diffuse Belegung der anderen immer näher rückt, ein Zusatzterm entgegengesetzten Vorzeichens erforderlich ist.

Bei der Anziehung kommt für die Entfernung nicht die Größe $2d$ in Betracht, sondern eine kleinere, und zwar aus folgendem Grunde:

Die Abstoßungszentren sind mit den Hydratationszentren identisch, die in Form von Hügeln die Kugeloberfläche mehr oder weniger dicht besetzen. Im Sinne einer Anziehung wirken die freiliegenden Molekeln der Kugelmasse, welche aber infolge der Krümmung der Kugel sich stets stärker nähern können als die Ionen, deren kleinstmögliche Entfernung durch die doppelte Hydrathülle festgelegt ist. Von jeder Seite her muß also die Höhe einer Kugelkalotte vom Basisdurchmesser $\frac{1}{\sqrt{\sigma}}$ abgezogen werden. Diese Höhe beträgt in erster Näherung $\frac{1}{8\sigma R}$, falls R der Kugelradius. Für die kleinste Entfernung der Molekeln setzt man daher:

$$2d - \frac{1}{8\sigma}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right).$$

Aus dem oben gegebenen molekularen Potentialausdruck $-\frac{\varkappa}{r^n}$ folgt für die Kraft $\frac{n\varkappa}{r^{n+1}}$ oder, falls man sich je auf die ersten Molekellagen beschränkt:

$$C_2 \frac{n\varkappa\sigma_0^2}{\left[2d - \frac{1}{8\sigma}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\right]^{n+1}},$$

wo σ_0 die Molekulardichte der Oberfläche ist und C_2 dem C_1 analog aufzufassen ist (auch noch die Korrektur bezüglich der übrigen Molekellagen enthaltend).

Das Kriterium des Verschmelzens lautet somit

$$C_2 \frac{n\varkappa\sigma_0^2}{\left[2d - \frac{1}{8\sigma}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\right]^{n+1}} > C_1 \frac{\nu^2 e^2 \sigma^2}{4d^2\varepsilon},$$

woraus mit einiger Umformung

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} > K, \tag{1}$$

wo

$$K = 8\sigma\left(2d - \sqrt[n+1]{C\frac{4d^2\varepsilon n\varkappa}{\nu^2 e^2 \bar{\sigma}^2}}\right), \tag{2}$$

wo $C = \frac{C_2}{C_1}$ und $\bar{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma_0}$. Da C_1 und C_2 beide von derselben Größenordnung, so ist C von der Größenordnung 1, und seine Unkenntnis trübt daher das Ergebnis nur in geringem Grade. Mit Worten läßt sich letzteres folgendermaßen zusammenfassen: Das Kriterium eines erfolgreichen Zusammenstoßes besteht darin, daß die Summe der Krümmungen der zusammenstoßenden Teilchen eine gewisse, durch (2) gegebene Grenze K

übersteigen muß. Diese Grenze ist eine Funktion der verschiedenen bestimmenden Faktoren, von denen besonders σ interessiert. Wegen des hohen Wurzelexponenten ist K der Ladung in erster Näherung proportional. Je stärker die Teilchen aufgeladen sind, um so höher ist die Grenze, um so schärfer das Kriterium für den wirksamen Zusammenstoß. Die Teilchen werden nur bei verhältnismäßig kleinem Radius miteinander verschmelzen, der stabile Zustand ist sehr bald erreicht. Man hat also die Symbasie des Dispersitätsgrades mit der Aufladung: eine der Grundtatsachen in der Kolloidphysik.

§ 3. Wir gehen nun einen Schritt weiter und sehen zu, welche Verteilungskurve sich aus der Bedingung (1) ergibt. Es dürfte aber sehr schwierig sein, vermittelst (1) zu einer expliziten Verteilungsfunktion zu gelangen. Wir haben deshalb einen relativ einfachen Fall graphisch ausgewertet und denken, daß das Ergebnis immerhin einen Anhaltspunkt dafür liefert, wie der allgemeine Fall aussehen dürfte. Auf die Einzelheiten sei an Hand des ausgewerteten Beispiels eingegangen.

Gegeben ist eine große Zahl gleich großer Teilchen. Dieser Anfangszustand sei durch eine Art äußeren Zerstäubungsvorgang hergestellt. Das System sei nun plötzlich sich selbst überlassen, indem wir mit dem Zerstäubungsvorgang aufhören. Dieser Zeitpunkt sei $t = 0$. Von jetzt ab führen die Zusammenstöße zu dauernden Verschmelzungen, da keine Spaltung mehr stattfindet. Die Stöße haben in Gleichung (1) ein notwendiges Kriterium für die Wirksamkeit. Dasselbe muß natürlich nicht gleichzeitig hinreichend sein, d. h. manche Stöße werden, trotzdem (1) erfüllt ist, erfolglos bleiben. Nicht alle Stöße führen zur Vereinigung, wie nach der ursprünglichen Smoluchowskischen Annahme, vielmehr werden noch gewisse Wahrscheinlichkeitsfaktoren auftreten. Da diese aber hauptsächlich auf die Geschwindigkeit des Vorganges einen Einfluß haben, wollen wir von ihnen absehen.

Der Betrachtung sei dadurch eine willkürliche Grenze gesteckt, daß wir nur zehn Teilchenarten: Einfach-, Zweifach- . . ., Zehnfachteilchen berücksichtigen wollen, damit eben der Fall relativ einfach bleibt. Damit haben wir K einen willkürlichen Wert verliehen, wie denn überhaupt Gleichung (2) in der folgenden Betrachtung belanglos ist. Führen wir statt der Radien die Anzahl m der Einzelteilchen ein, aus der ein beliebiges Teilchen zusammengesetzt ist ($m = 1, 2 \ldots 10$), so hat man statt (1)

$$\frac{1}{\sqrt[3]{m_1}} + \frac{1}{\sqrt[3]{m_2}} > K'. \qquad (1\,a)$$

Sollen Zehnfachteilchen möglich sein, so muß der Stoß zwischen Einfach- und Neunfachteilchen wirksam sein, da Elffachteilchen schon nicht mehr existieren sollen, so muß der Stoß zwischen Einfach- und Zehnfachteilchen unwirksam sein. Aus (1 a) ergibt sich hieraus für $K = 1{,}48$. Sichtet man die Stöße unter dieser Bedingung, so zeigen sich außer denjenigen, wo der eine Teil einfach ist, nur noch jene wirksam, wo zwei Zweifachteilchen oder ein Zweifach- und ein Dreifachteilchen zusammentreffen, alle anderen erfüllen die Bedingung (1 a) nicht mehr. Die Verhältnisse werden durch das Schema in Fig. 1 veranschaulicht, das wirksame Gebiet ist schraffiert gehalten (dessen gebrochene Grenzlinie bei immer größer werdender Anzahl von Teilchenarten in die durch 1 dargestellte Kurve übergehen würde).

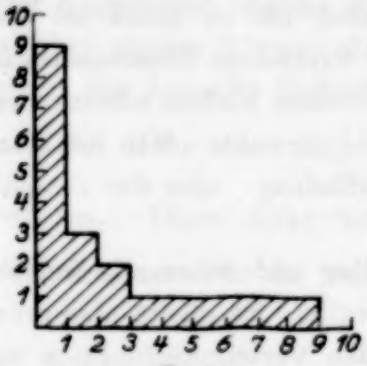


Fig. 1.
Schema für Gleichung 1 a.

Hält man dies Schema vor Augen, so erhält man zehn Differentialgleichungen, welche die Abhängigkeit der Teilchenzahlen $\nu_1, \nu_2 \cdots \nu_{10}$ von der Zeit darstellen. Ist β eine Variable, welche durch

$$\beta = 8\pi D R t$$

(D = Diffusionskoeffizient, R = mittlerer Radius) definiert ist, so hat man folgendes System:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{d\nu_1}{d\beta} &= -\nu_1 \sum_1^9 \nu, \\
\frac{d\nu_2}{d\beta} &= \frac{\nu_1^2}{2} - \nu_2 \sum_1^8 \nu, \\
\frac{d\nu_3}{d\beta} &= \nu_1 \nu_2 - \nu_3 \sum_1^7 \nu, \\
\frac{d\nu_4}{d\beta} &= \nu_1 \nu_3 + \frac{\nu_2^2}{2} - \nu_4 \nu_1, \\
\frac{d\nu_5}{d\beta} &= \nu_1 \nu_4 + \nu_2 \nu_3 - \nu_5 \nu_1, \\
\frac{d\nu_6}{d\beta} &= \nu_1 \nu_5 - \nu_6 \nu_1, \\
&\vdots \\
\frac{d\nu_{10}}{d\beta} &= \nu_1 \nu_9.
\end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Der Bau der Gleichungen ist ohne weiteres verständlich. Die Abhängigkeit von der Zeit interessiert uns in diesem Zusammenhang nicht. Man eliminiert sie am besten und erhält dann neun Gleichungen, in welchen $\nu_2 \ldots \nu_{10}$ von ν_1 abhängig dargestellt werden. Was wir brauchen, das sind die Werte der ν für $\nu_1 = 0$, denn diese werden ja gerade $t = \infty$ entsprechen und den Endzustand darstellen. Zu diesem Behuf ist das

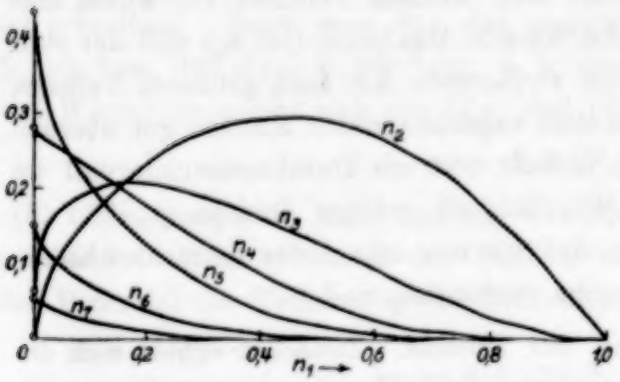


Fig. 2. Abhängigkeit der Verteilungszahlen von n_1 (unter Weglassung der drei letzten). Die Endpunkte (für $t = \infty$) mit ○ bezeichnet.

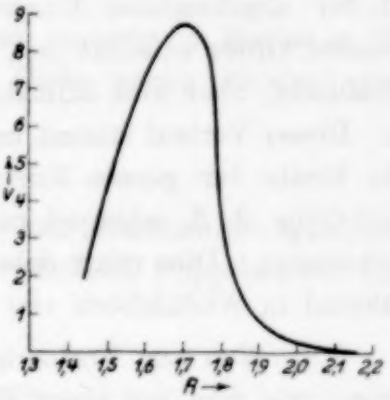


Fig. 3. Verteilungszahl (ν) in Abhängigkeit vom Radius (R) (beide in willkürl. Einh.)

System der neun Gleichungen graphisch integriert worden, indem vorher der Übersichtlichkeit halber statt der ν die Variablen n folgenderweise eingeführt worden sind:

$$n_1 = \nu_1, \quad n_2 = 2\,\nu_2 \ldots, \quad n_{10} = 10\,\nu_{10}.$$

Hierbei sind also die n die Anzahl aller Einzelteilchen, die am Aufbau einer bestimmten Gruppe teilnehmen. Da es sich nur um Verhältniszahlen handelt, ist

$$\sum_1^{10} n = 1$$

gesetzt, welche Bedingung unabhängig von der Zeit gelten muß. Der Anfangszustand ist durch

$$n_1 = 1; \quad n_2, n_3 \ldots n_{10} = 0$$

gegeben. Das Ergebnis der Integration zeigt Fig. 2, die, von rechts nach links gelesen, die Änderung der Verteilungszahlen n als Funktion von n_1 angibt[1]). Wie ersichtlich, wird das Verfahren erst am Schlusse, etwa von $n_1 = 0{,}005$ ab, schwierig, da die Differentialquotienten dreier Funktionen (n_3, n_4, n_5) ins Unendliche wachsen. Von diesem Punkte ab sind die drei erwähnten Größen an einer Hilfskurve in der Abhängigkeit von n_2 berechnet worden, wobei nur endliche Differentialquotienten auf-

[1]) Die sehr flach verlaufenden Kurven für n_8, n_9 und n_{10} sind weggelassen.

treten. Σn ist im ganzen Verlauf $= 1$; n_2 wird zum Schlusse auch Null, wie ja erforderlich, da eine Selbstvereinigung möglich. Alle übrigen enden mit bestimmten Werten, die für $t = \infty$ gelten, aber praktisch in sehr kurzer Zeit erreicht werden können. Diese Werte für Radien umgerechnet sind in Fig. 3 in willkürlichem Maßstab aufgetragen, welche denn auch die gewünschte Verteilungskurve darstellt. Charakteristisch ist der abgebrochene Kurvenast nach kleinen Teilchen zu, wobei eine kleinste Größe existiert (n_3), das scharfe Maximum (bei n_5) und der steil abfallende, aber sich allmählich verlierende Ast nach größeren Teilchen zu. Dieser Verlauf stimmt mit dem experimenteller Kurven gut überein. Die Breite der ganzen Kurve umfaßt nur ein Durchmesserintervall im Verhältnis 2 : 3, während in Wirklichkeit größere Breiten (z. B. 1 : 5) vorkommen. Dies rührt daher, daß wir nur zehn Arten betrachtet haben, während in Wirklichkeit viel mehr vorhanden sind.

§ 4. Nun zur Prüfbarkeit der Theorie. Zunächst erhebt sich die Frage, wie man aus einer gegebenen Verteilungskurve auf die grundlegende Größe K schließen kann. Folgende Überlegung führt dazu.

Solange die aus den kleinsten Teilchen sich bildenden größeren sich auch weiter unter sich vereinigen können, nehmen die Teilchen an Größe immer mehr zu. Wird jedoch für die Selbstvereinigung die Grenze K erreicht, so hört der Vorgang hier auf und es vereinigen sich diese größeren Teilchen nur noch mit den kleinsten: dadurch entstehen zwar noch größere Teile, jedoch in immer stärker verschwindender Zahl. Man sieht deutlich, daß dieser Wendepunkt im Verlauf in erster Näherung durch das Maximum der Kurve gekennzeichnet ist. Ist also der Radius hier R_m, so entsteht dieser durch Selbstvereinigung von Teilchen vom Radius $\frac{R_m}{\sqrt[3]{2}} = \frac{R_m}{1{,}25}$, die Krümmungssumme ist daher $\frac{2{,}5}{R_m}$ und dieser soll gerade den Grenzwert haben. Es gilt also

$$K = \frac{2{,}5}{R_m}. \tag{4}$$

Die Zahl 2,5 dürfte immerhin etwas zu klein sein, da auch andere Kombinationen von Teilchen gleicher Größenordnung zu R_m führen. Betrachtet man Teilchen vom Volumenverhältnis 1 : 2 statt 1 : 1, so wird der Zähler 2,6, ist das Verhältnis 1 : 3, so wird er 2,7, also nicht sehr verschieden. Aus Fig. 3 ergibt sich gemäß (4) K zu 1,46, in guter Übereinstimmung mit dem angenommenen Werte von 1,48.

Da also die Möglichkeit besteht, K experimentell zu ermitteln, ist es angebracht, Gleichung (2) auf Prüfbarkeit zu untersuchen. Wir wollen zwei spezielle Fälle ins Auge fassen.

1. Für ein weitgehend disperses Sol dürfte die Größe $\varkappa$ jedenfalls gering sein, so daß es in solchen Fällen vielleicht gestattet ist, statt (2)

$$K = 16\,\sigma\,d \tag{2a}$$

zu schreiben. Setzt man für den maximal vertretenen Radius z. B. $5 \cdot 10^{-6}$ cm, für $d = 6 \cdot 10^{-8}$ cm, d. h die Dicke zweier Molekellagen von Wasser, so ergibt sich aus (2a) und (4)

$$\sigma = 5 \cdot 20^{11}.$$

Dies entspräche einer Ladung von 250 abs. Einheiten pro Quadratzentimeter. Nun gilt nach der Theorie der diffusen Doppelschicht für das Potential der Teilchen φ (in Millivolt):

$$\varphi = 1{,}4 \cdot 10^{-6}\,\frac{\sigma}{\sqrt{C}},$$

wo C die Konzentration des Elektrolyten in Mol/Liter angibt. Setzt man dafür 10^{-4}, so wird $\varphi = 35$ Millivolt, eine Größe, die sehr genau die Größenlage der elektrokinetischen Potentiale von Solen wiedergibt. Es scheint somit, daß die Gleichungen (2a) und (4) einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen.

2. Als zweiter Fall sei eine alkalische, relativ grobe Ölemulsion betrachtet. Da hier R_m ziemlich groß, K also klein ist, obwohl σ ganz sicher nicht unter seinen vorigen Wert sinkt, so muß der ganze Klammerausdruck in (2) klein sein, was soviel heißt, daß der Wurzelausdruck von der Größenordnung $2\,d$ sein muß. Dies wäre also das Gegenstück zum vorigen Falle. Aus der Dipoltheorie der Molekularanziehung hat man für $n = 6$; $\varkappa$ steht mit der auf Gewichtseinheiten sich beziehenden Größe k in folgendem Zusammenhang:

$$\varkappa = \frac{k\,\mu^2}{N^2}$$

(μ = Molekulargewicht, N = Avogadrosche Zahl). k ist von der Größenordnung 10^{-14} (s. meine „Grundzüge", S. 11), μ ist ~ 100. Ist die Konzentration 0,01 molar, so wird für dasselbe Potential wie vorhin $\sigma = 5 \cdot 10^{12}$, und da $\sigma_0 \sim 3 \cdot 10^{14}$, so ist $\bar{\sigma} = \frac{1}{60}$, d. h. jede 60. Molekel an der Oberfläche ist durch ein Ion ersetzt. ν ist $= 1$, ε und e bekannt. Mit diesen Zahlen wird der Wurzelausdruck $2 \cdot 10^{-7}$, und da dieser

Wert $\sim 2d$ sein soll, so ergibt sich für d eine dreifache Molekellage, ein durchaus wahrscheinlicher Wert. Somit scheint auch (2) zahlenmäßig brauchbar zu sein.

Zusammenfassung. Alle stabilen dispersen Systeme entstehen durch Aggregierung noch disperserer. Die Aggregierung erreicht nämlich dadurch eine Grenze, daß die Verschmelzung nach erfolgtem Zusammenstoß an folgende Bedingung geknüpft ist: Die Summe der Krümmungen der anstoßenden Teilchen muß einen bestimmten Grenzwert überschreiten. Die Abhängigkeit dieses Wertes von Grenzflächenspannung, elektrischer Ladung und Hydratationsgrad wird abgeleitet. Aus der Bedingung folgt, daß beim Erreichen des stabilen Zustandes mehrere Teilchengrößen vorhanden sind, die sich steil um einen Mittelwert ordnen, der mit dem vorhin erwähnten Grenzwert einfach zusammenhängt. — Die Gleichungen werden zahlenmäßig geprüft und scheinen zur experimentellen Verwendung geeignet.

Lichtabsorption durch die Grund- und metastabilen Zustände von Wolfram- und Molybdänatomen.

Von **H. B. Dorgelo** in Eindhoven.

(Eingegangen am 26. Februar 1926.)

Es wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe die Absorption durch die Grund- und metastabilen Zustände von Wolfram- und Molybdänatomen gezeigt wird. Als Absorptionsröhre wird eine Argonentladungsröhre nach Langmuir mit W- bzw. Mo-Glühkathode benutzt. Die W- bzw. Mo-Kathode wird durch Ionenbombardement zur Verdampfung gebracht. Die Absorption der Linien wurde mit Hilfe eines Hilgerschen Glasspektrographen in Verbindung mit einer Lummer-Gehreckeschen Platte photographisch untersucht. Wir fanden bei Mo deutliche Absorption durch die metastabilen Quintett-*S*- und *D*-Terme und bei W verschiedene Absorptionslinien, welche Kombinationen mit den Quintett-*D*-Termen und dem Septett-*S*-Term entsprechen.

Einleitung. In der Arbeit über die Absorption in angeregtem Neon[1]) unterscheidet K. W. Meissner zwei Arten von Absorptionslinien, nämlich solche, welche ohne äußere Einflüsse auf das Gas („primäre Absorption") und solche, welche erst bei Anregung des absorbierenden Gases („sekundäre Absorption") auftreten.

Auf die Bedeutung der „primären Absorption" für die Erforschung des Atombaues, speziell für die Bestimmung des Normalzustandes der Atome[2]) brauche ich hier nicht mehr hinzuweisen.

Die „sekundäre Absorption" durch angeregte Atome kann auftreten:

1. bei höherer Temperatur des absorbierenden Dampfes. Nach dem Boltzmannschen Prinzip sind bei höherer Temperatur bereits angeregte Atome vorhanden. So findet W. Grotrian[3]) bei seinen Absorptionsversuchen in Tl- und In-Dampf sowohl Absorptionslinien, welche $2p_2$ als auch solche, welche $2p_1$ (den höheren Term) als Anfangszustand haben. Die Differenz der Temperatur, bei der die von $2p_2$ und $2p_1$ ausgehenden Linien gleicher Endbahn in Absorption beobachtbar werden, war, wie zu erwarten, bei Tl größer als bei In. Auch von Angerer und Joos[2])

[1]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925.

[2]) R. W. Wood und R. Fortrat, Astrophys. Journ. **43**, 73, 1916; J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922; W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922; ebenda **18**, 169, 1923; H. Gieseler und W. Grotrian, ebenda **22**, 245, 1924; E. v. Angerer und G. Joos, Ann. d. Phys. **74**, 743, 1924; R. v. Zumstein, Phys. Rev. **25**, 523, 1925; **26**, 189, 765, 1925; N. K. Sur und K. Majumdar, Phil. Mag. (7) **1**, 451, 1926.

[3]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 225, 1922.

finden bei ihren Absorptionsversuchen mit Eisendampf hoher Temperatur Absorption durch metastabile d-Terme und sogar einige Absorptionslinien, die von dem nächsthöheren $\bar{f}$-Term ausgehen.

2. durch elektrisch angeregte Zustände von Gasen oder Metalldämpfen, speziell durch elektrisch angeregte metastabile Zustände. Bekannt sind die schönen Untersuchungen über die Absorption durch angeregte metastabile Zustände von F. Paschen[1]) an Helium und von K. W. Meissner[2]) an Ne und Ar.

Die Absorption durch die Atome in den metastabilen Zuständen ist benutzt worden, um die Lebensdauer von metastabilen Zuständen zu messen [von K. W. Meissner[2]) für Neon und gleichzeitig vom Verfasser[3]) für Neon und Hg].

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war auch die Absorption durch die metastabilen Zustände von komplizierteren Metall-Atomen nachzuweisen. Wie bekannt, haben solche Atome mehrere metastabile Zustände. Wir untersuchten bis jetzt die Absorption von Mo- und W-Dämpfen.

Versuchsanordnung: Die Untersuchung der Absorptionsspektren der Metalldämpfe für die schwer schmelzbaren Metalle bietet große Schwierigkeiten. Die Schwierigkeit liegt darin, daß der Dampfdruck dieser Metalle erst bei sehr hohen Temperaturen den für den Nachweis von Absorptionslinien erforderlichen Betrag erreicht.

Als Absorptionsröhre benutzten wir eine Argonentladungsröhre nach Langmuir[4]) mit W- bzw. Mo-Glühkathode (Argondruck etwa 4 mm; bei niedrigerem Druck diffundieren die Metalldämpfe zu schnell von der Kathode hinweg). Wenn man, während einer Entladung zwischen der Anode und der durch einen Strom geheizten W-Kathode, den Heizstrom der Kathode unterbricht, tritt in der Nähe der W-(bzw. Mo-)Kathode sehr stark das W-(bzw. Mo-)Spektrum auf. Durch das Bombardement der Argonionen auf die Kathode verdampft diese sehr schnell. Das Licht eines Kohlenbogens, dessen Kohlen mit W-Pulver gefüllt waren, wurde durch diese Absorptionsröhre geschickt, und das Spektrum dieses Kohlenbogens wurde mit Hilfe eines Hilgerschen Glasspektrographen in Kombination mit einer Lummer-Gehrckeschen Platte in dem Augenblick

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **45**, 625, 1914.

[2]) K. W. Meissner, ebenda **76**, 124, 1925; Phys. ZS. **26**, 687, 1925.

[3]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766; 1925; Physica **5**, 429, 1925 (Lorentz-Heft).

[4]) I. Langmuir, C. G. Found, A. F. Dittmer, Science **60**, 394, 1924.

photographiert, in dem der Heizstrom durch die Kathode der Absorptionsröhre unterbrochen war, wo also in der Umgebung der Kathode eine genügend große Menge W- bzw. Mo-Dampf vorhanden war. Das auf diese Weise erhaltene Spektrum wurde mit dem Spektrum desselben W- (bzw. Mo-)Kohlenbogens verglichen, der mit derselben Anordnung, aber ohne Erzeugung von W- bzw. Mo-Dampf in der Absorptionsröhre, aufgenommen war. Deutlich zeigten die Aufnahmen, bei denen das Licht des W-Kohlenbogens durch die Absorptionsröhre mit Metalldampf gegangen war, für verschiedene Linien Absorption. Von verschiedenen Linien war nämlich das Licht der Kerne der Linie durch den Dampf absorbiert.

Da eine elektrische Entladung durch die Absorptionsröhre geht, sind nicht nur W- (bzw. Mo-)Atome in dem Grundzustand anwesend, sondern auch angeregte Zustände, insbesondere die angeregten metastabilen Zustände. Wir finden also gleichzeitig die Absorption durch die Atome im Normalzustand und durch die angeregten metastabilen Zustände.

Da wir eine Lummer-Gehrckesche Platte aus Glas benutzten, beschränkt sich unsere Methode bis jetzt auf den sichtbaren Teil des Spektrums. Mit Hilfe einer Lummer-Gehrckeschen Platte aus Quarz hoffen wir die Untersuchung nach dem Ultravioletten hin auszudehnen. Wir wollen hier über die Resultate an Mo und W berichten. Die Versuche werden für andere Metalle, unter anderem für Zr und Hafnium, fortgesetzt.

Resultate: 1. Molybdän. Unsere Untersuchung erstreckte sich zunächst auf Mo, dessen Spektrum von M. A. Catalán [1]) und C. C. Kiess [2]) teilweise analysiert worden ist. Man erwartet starke Absorption von denjenigen Linien, welche mit dem Grundterm (ein Septett-*s*-Term) kombinieren, und außerdem Absorption von den Linien, welche mit den metastabilen $1\,s^a$- und d^a-Termen des Quintettsystems kombinieren.

Bei Mo fallen die Linien, welche Kombinationen mit dem Grundniveau entsprechen, ins Ultraviolette, also außerhalb des Gebiets, das wir bis jetzt untersuchten.

Mit Hilfe der Lummer-Gehrckeschen Platte aus Quarz hoffen wir, bald auch diese Absorptionslinien nachweisen zu können.

Im sichtbaren Teile zeigten die Linien λ 5506,54 $(1\,s^a - 2\,p_3^a)$, λ 5533,06 $(1\,s^a - 2\,p_2^a)$ und λ 5570,57 $(1\,s^a - 2\,p_1^a)$ starke Absorption. Diese Linien entsprechen Kombinationen von Quintett-*P*-Termen mit dem

[1]) M. A. Catalán, Anales de la Sociedad Espanola de Fisica y Quimica **21**, 213, 1923.

[2]) C. C. Kiess, Scient. Pap. Bur. of Stand. **19**, 113, 1923.

metastabilen Quintett-*S*-Term. Die Interkombinationslinien $1s^a - 2p$, $1s^a - 2p^b$, $1s^a - 2p^c$ zeigten keine wahrnehmbare Absorption.

Weiter fanden wir noch Absorption von Linien, welche Kombinationen mit dem metastabilen d^a-Term (Quintett-*D*-Term) entsprechen. Von den Linien des $d^a f^a$-Multipletts (von Catalán angegeben als Multiplett VIII) zeigten die Linien λ 4277,24 und λ 4288,65 deutlich Absorption. Sowohl der d^a- als der f^a-Term gehört zum Quintettsystem. Auch einige Linien des Multipletts $d^a - 2p^a$ des Quintettsystems (Catalán, Multiplett XI) zeigten schwache Absorption (am stärksten die Linie λ 6030,65.

An den Interkombinationslinien $d^a - 2p$, $d^a - 2p^b$, $d^a - 2p^c$ war keine Absorption zu sehen.

Wir fanden also deutliche Absorption durch die metastabilen $1s^a$- und d^a-Zustände des Molybdäns.

Daß wir keine wahrnehmbare Absorption für die Interkombinationslinien erhielten, welche diese metastabilen Zustände bei Absorption als Anfangsniveau haben, steht im Einklang mit dem allgemeinen Befund [1]), daß die Interkombinationslinien immer bedeutend geringere Absorption zeigen als die Absorptionslinien, welche einem Übergang innerhalb einem und demselben System entsprechen. Dies ist auch in Übereinstimmung mit allgemeinen korrespondenzmäßigen Betrachtungen von R. de L. Kronig [2]), der das Auftreten der Interkombinationslinien als Störungseffekte betrachtet.

2. Wolfram. Die Auffindung der Gesetzmäßigkeiten in den Spektren der Elemente 72 Hf, 73 Ta und 74 W ist von außerordentlichem Interesse, um zu erforschen, wieweit der Einbau der Elektronen in den seltenen Erden die Analogie mit den Spektren der entsprechenden leichteren Elemente zerstört. Die Analyse dieser Spektren bietet aber große Schwierigkeiten.

Trotzdem ist es O. Laporte [3]) schon gelungen, einige Gesetzmäßigkeiten im W-Spektrum zu finden. Es ist ihm gelungen, im W-Spektrum analog wie im Cr- und Mo-Spektrum einen Septett-*S*-Term und Quintett-*D*-Terme nachzuweisen. Während aber bei Cr und Mo der tiefste Term ein Septett-*s*-Term ist (etwas höher liegen ein *S*- und ein *D*-Term des Quintettsystems), liegt nach Laporte der *S*-Term bei W zwischen den Niveaus D_1 und D_2. Nach Laporte soll man also bei unseren Absorptions-

[1]) W. Kuhn, Naturwissensch. **14**, 48, 1926.
[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **33**, 261, 1925.
[3]) O. Laporte, Naturwissensch. **13**, 627, 1925.

messungen in teilweise angeregtem W-Dampf sowohl Absorption durch die Atome in dem Normalzustand (D_0) erwarten als auch durch die Atome in den höheren metastabilen D- und S-Zuständen.

Tatsächlich finden wir auch starke Absorption der Linie λ 4659,886, welche den Normalzustand $^5D_0$ als Anfangszustand hat (in Absorption). Die Absorption der Linien λ 4294,75 und λ 4302,123 ist aber stärker als die der Linie 4659,886 ($^5D_0\,^5P_1$). Die Linien 4302,123 und 4294,75 sind Kombinationen mit dem Septett-S-Term, wie mir Laporte in einem Briefe freundlichst mitteilte. Laporte bemerkte bereits, daß der Septett-S-Term in seinen Kombinationen hinsichtlich Intensität und Neigung zur Selbstumkehr noch etwas von den ihn umgebenden ^5D-Niveaus bevorzugt zu sein scheint. (Die Linie 4757,565 zeigte keine wahrnehmbare Absorption.)

Außer den obengenannten Linien zeigen auch die Linien 4045,615 und 4008,769 (nach Laporte ebenfalls Kombinationen mit dem Septett-S-Term) deutliche Absorption.

Die folgenden Kombinationen mit den metastabilen ^5D-Niveaus gaben gut wahrnehmbare Absorption 5053,300 ($^5D_1\,^5P_1$), 4843,829 ($^5D_2\,^5P_2$), 4680,539 ($^5D_3\,^5P_3$) (die Linien sind in der Reihenfolge der Stärke der Absorption angegeben).

Weiter fanden wir im Sichtbaren noch zwei Linien, welche von Laporte in seiner vorläufigen Mitteilung nicht angegeben sind, welche aber stark absorbiert werden, nämlich die Linien 4102,85 und 4074,49. Die Absorption der Linie 4074,49 ist viel stärker als die der Linie 4102,85.

Unsere Absorptionsmessungen können nicht eindeutig feststellen, ob das $^5D_0$-Niveau dem Grundterm des Wolframs entspricht, da bei der von uns benutzten Methode immer eine große Menge der höheren metastabilen Zustände vorhanden ist. Auch bei Erzeugung des absorbierenden Dampfes durch Temperaturerhöhung würde das nicht möglich sein. Bei den hohen Temperaturen, welche nötig sind, um eine genügend hohe Dampfspannung für wahrnehmbare Absorption zu geben, sind ja immer auch die höheren metastabilen Zustände in ziemlich großer Menge anwesend.

Wie mir Laporte mitteilte, hat er die Absicht, die Zeemaneffekte der W-Linien und die g-Werte der höheren Niveaus zu untersuchen; wahrscheinlich wird sich bald etwas Genaueres über das W-Spektrum sagen lassen.

Eindhoven, Natuurk. Labor. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabr.,
22. Februar 1926.

Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. IV.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1926.)

Im ersten[1]) und zweiten Teil[2]) dieser Arbeit war ein allgemeiner Ausdruck für die Intensität des diffus reflektierten Lichtes in Abhängigkeit von dem Einfalls- und Reflexionswinkel gegeben. Dieser Ausdruck hat eine experimentelle Bestätigung für solche Fälle gefunden, wenn die Richtung des reflektierten Lichtes in der Fläche der Normale und der Einfallsrichtung liegt. In folgender Arbeit werden dagegen Fälle betrachtet, wenn die Reflexion unter beliebigem Winkel gegen die Fläche der Normale und der Einfallsrichtung stattfindet.

Theoretische Bemerkung. Im zweiten Teil dieser Arbeit[3]) ist die Formel

$$J_r = \frac{a}{2} F(i', d) + b \cos r + \left[\frac{a_1}{2} F(i', d) + b_1 \cos r\right] B, \qquad (1)$$

wo J_r die Intensität des reflektierten Lichtes, a, b, a_1 und b_1 Konstanten und r der Reflexionswinkel ist. $F(i', d)$ bedeutet eine Abkürzung der Fresnelschen Formeln für die Reflexion unpolarisierten Lichtes. Außerdem ist

$$B = \frac{\cos i \cos r}{\cos i + \cos r}$$

und

$$i' = \frac{i + r}{2}, \qquad (2)$$

wo i den Einfallswinkel bedeutet. Die Formel (2) ist nur für den Fall gültig, daß der reflektierte Strahl in der Fläche der Normale und der Einfallsrichtung (Einfallsfläche) liegt.

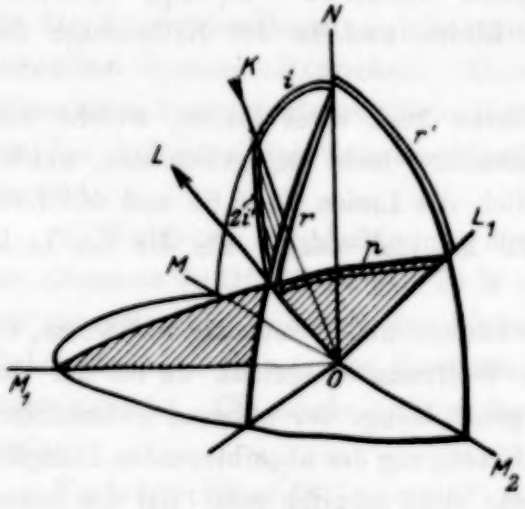


Fig. 1.

Um die Formel (1) zu verallgemeinern, gehen wir zu dem Falle über, daß die Reflexionsrichtung einen Winkel p mit der Einfallsfläche bildet (Fig. 1).

Wenden wir uns der Fig. 1 zu. Hier bedeutet KO die Einfallsrichtung, OL die Reflexionsrichtung des Lichtes und NO die Normale

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 66, 1924.
[2]) Ebenda **35**, 34, 1925.
[3]) l. c.

zur reflektierenden Fläche. MNM_2 ist die Einfallsfläche. Konstruieren wir noch die Fläche $M_1 L L_1$, in welcher die Reflexionsrichtung liegt und welche normal zu MNM_2 ist, so erhalten wir, wie es eine einfache geometrische Betrachtung lehrt:

$$r = \arccos(\cos p \cos r'). \tag{3}$$

Sind also die Winkel p und r' gegeben, so kann immer leicht auch r ermittelt und in die Formel (1) eingesetzt werden.

Jetzt muß noch i' bestimmt werden. Wenden wir uns wieder der Fig. 1 zu. Da i' der Einfalls- bzw. Reflexionswinkel des Lichtes an den Elementarspiegeln ist, in die die reflektierende Fläche zerlegt werden kann, so muß immer der Winkel zwischen Einfalls- und Reflexionsrichtung ($< KOL$) gleich $2i'$ sein; oder

$$2i' = \arccos[\cos p \cos(i + r')]. \tag{4}$$

Nach dem Gesagten kann J_r als Funktion von p und r' bei gegebenem i nach passender Wahl der Konstanten berechnet werden.

Experimenteller Teil. Um die vorgeführten Betrachtungen zu prüfen, wurde die Reflexion des Lichtes an einigen Oberflächen untersucht. Von einer 1500-Watt-Nitralampe wurde mit Hilfe eines Kondensors ein möglichst paralleles Lichtbündel in vertikaler Richtung (von oben nach unten) erzeugt. Dieses Bündel fiel unter konstantem Einfallswinkel $i = 45^0$ auf die reflektierende Oberfläche. Die Intensität des reflektierten Lichtes wurde mit Hilfe eines König-Martensschen Spektrophotometers gemessen. Der andere Spalt wurde durch eine kleine Nitralampe beleuchtet. Das Spektrophotometer konnte um das Präparat in horizontaler Fläche gedreht werden. Danach war immer $r' = 45^0$.

In diesem Falle ist $(i + r') = 90^0$, und nach der Gleichung (4) ist ferner i' bei allen p konstant, gleich 45^0. Das bedeutet aber, daß $F(i', d)$ in diesem Falle von p unabhängig ist.

Dementsprechend erhält man aus Formel (1)

$$J_r = D + b\cos r + (D_1 + b_1 \cos r) B, \tag{5}$$

wo $D = \frac{a}{2} F(i', d)$ und $D_1 = \frac{a_1}{2} F(i', d)$ bedeutet.

In den folgenden Tabellen 1, 2 und 3 ist eine Zusammenstellung der nach dieser Formel berechneten und der beobachteten Werte von J_r gegeben. Dabei ist J_r in relativen Einheiten ausgedrückt, und zwar so, daß für $p = 0$ $J_r = 1$ ist.

Im Falle von Magnesia usta ist die Oberflächenreflexion so klein, daß man sie vernachlässigen kann, und also D und D_1 gleich Null be-

Tabelle 1. Magnesia usta (Fig. 2).
$\lambda = 580\,\mathrm{m}\mu$; $D = 0$; $D_1 = 0$; $b = 0{,}41$; $b_1 = 2{,}82$.

$p =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
J_r beob. . .	1,00	0,98	0,91	0,81	0,72	0,58	0,38	0,23	0,09
J_r ber. . . .	1,00	0,98	0,92	0,83	0,71	0,55	0,39	0,24	0,07
Differenz . .	0,00	0,00	− 0,01	− 0,02	+ 0,01	+ 0,03	− 0,01	− 0,01	+ 0,02

kommt. Das kann durch das kleine Absorptionsvermögen von Magnesiumoxyd erklärt werden. Im entgegengesetzten Grenzfalle, wie z. B. bei Ruß, ist schon die Oberflächenreflexion relativ groß, wie es die Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2. Ruß (Fig. 3).
$\lambda = 580\,\mathrm{m}\mu$; $D = 0{,}25$; $D_1 = 0$; $b = 0$; $b_1 = 2{,}8$,

$p =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
J_r beob. . .	1,00	1,00	0,85	0,77	0,74	0,54	0,45	0,35	0,32
J_r ber. . . .	0,95	0,94	0,90	0,82	0,74	0,61	0,49	0,37	0,29
Differenz . .	+0,05	+0,06	−0,05	−0,05	0,00	−0,07	−0,04	−0,02	+0,03

Im Falle von Ruß sind die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Zahlen bedeutend, doch ist hier der Beobachtungsfehler auch groß, so daß die Abweichungen in die Fehlergrenzen fallen.

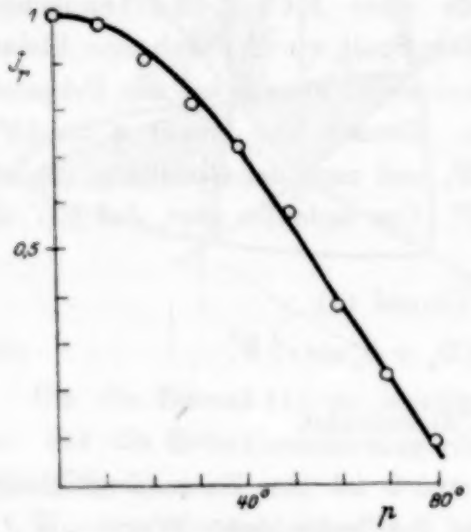


Fig. 2.

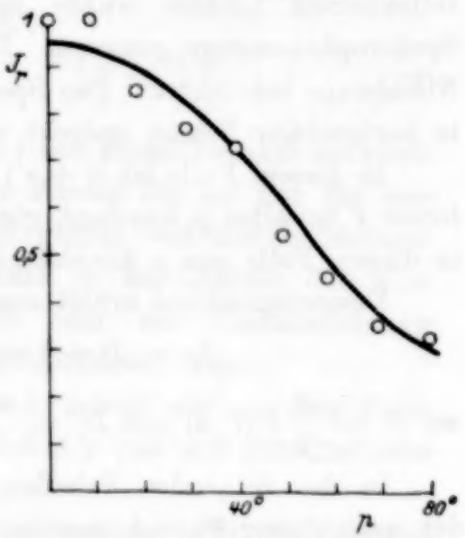


Fig. 3.

Es sei noch ein Beispiel in Gestalt von einem Wollengewebe gegeben, welches sich nach seinen optischen Eigenschaften zwischen Magnesia usta und Ruß einreiht.

Tabelle 3. Wollengewebe.
$\lambda = 580\,\mathrm{m}\mu$; $D = 0{,}07$; $D_1 = 0$; $b = 0$; $b_1 = 3{,}6$.

$p =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
J_r beob. . .	1,00	0,93	0,87	0,80	0,62	0,47	0,36	0,26
J_r ber. . . .	0,97	0,95	0,90	0,80	0,69	0,54	0,38	0,22
Differenz . .	+ 0,03	− 0,02	− 0,03	0,00	− 0,07	− 0,07	− 0,02	+ 0,04

In den beiden letzten Fällen ist D bei allen p konstant, was darauf deutet, daß die Elementarspiegel, von welchen die Komponente D reflektiert wird, so verteilt sind, daß die Möglichkeit der Reflexion für alle Richtungen konstant ist. Doch hat H. Schulz[1]) bereits darauf hingewiesen, daß das nicht immer zutrifft. Es können nämlich im Falle einer glänzenden Oberfläche die Elementarspiegel so gelagert sein, daß das an der Oberfläche reflektierte Licht hauptsächlich in die Richtung der regulären Reflexion geht. Bei unseren Verhältnissen muß in einem solchen Falle bei $p = 0$ ein Maximum für D liegen. Fig. 4 veranschaulicht eine solche Erscheinung für den Fall von schwarzem photographischen Papier.

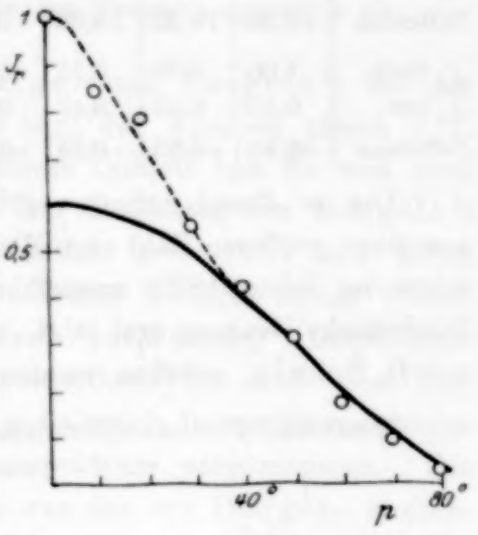


Fig. 4.

Bei größeren Werten von p legen sich die experimentell gefundenen Punkte gut auf die theoretische Kurve, welche der Gleichung

$$J_r = 2\,.\,4\,B\cos r$$

entspricht. Bei kleineren p ist dagegen die Überlagerung von Glanzlicht deutlich zu bemerken.

Entsprechende Zahlen gibt die folgende Tabelle 4.

Tabelle 4. Schwarzes Papier (Fig. 4).
$\lambda = 580\,\mathrm{m}\mu$.

$p =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
J_r beob. . .	1,00	0,84	0,78	0,55	0,42	0,31	0,17	0,09	0,03
J_r ber. . . .	0,60	0,58	0,55	0,49	0,41	0,31	0,21	0,11	0,04
Differenz . .	**+0,40**	**+0,26**	**+0,23**	+0,06	+0,01	0,00	−0,04	−0,02	−0,01

[1]) Hans Schulz, ZS. f. Phys. **31**, 496, 1925.

Dieselbe Erscheinung ist bei Chromgelb ($PbCrO_4$) zu beobachten, welches mit etwas Gummi auf Papier aufgetragen ist. Dabei ist der Glanz relativ stärker für Blau ($\lambda = 480\ m\mu$) als für Gelb ($\lambda = 600\ m\mu$), da Blau mehr absorbiert wird. Das zeigt die Tabelle 5.

Tabelle 5. Chromgelb.

$J_r = 0{,}85 \cos r$ für $\lambda = 600\ m\mu$; $J_r = 0{,}71 \cos r$ für $\lambda = 480\ m\mu$.

$p =$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	λ
J_r beob.	1,00	0,94	0,83	0,67	0,49	0,41	0,32	0,19	0,07	600
J_r ber.	0,60	0,59	0,57	0,52	0,47	0,39	0,31	0,20	0,10	
Differenz	+0,40	+0,35	+0,26	+0,15	+0,02	+0,02	+0,01	−0,01	−0,03	
J_r beob.	1,00	0,79	0,71	0,61	0,38	0,33	0,24	0,13	0,05	480
J_r ber.	0,50	0,49	0,47	0,44	0,39	0,32	0,25	0,17	0,09	
Differenz	+0,50	+0,30	+0,24	+0,16	−0,01	+0,01	−0,01	−0,04	−0,04	

Die in dieser Arbeit veröffentlichten Beobachtungsergebnisse sind aus einer größeren Zahl von Messungsreihen herausgegriffen. Sie waren schon im Jahre 1921 ausgeführt, doch konnte ihnen eine eingehende theoretische Deutung erst jetzt, unter anderem nach der erwähnten Arbeit von H. Schulz, gegeben werden.

Moskau, Plechanoff-Institut für Volkswirtschaft, Januar 1926.

Bemerkung zu der Intensitätsregel von Burger und Dorgelo.

Von A. Filippov in Leningrad.

(Eingegangen am 30. Januar 1926.)

Die Intensitätsregel von Burger und Dorgelo versagt in einigen Fällen. Das Intensitätsverhältnis hängt bisweilen von der Hauptquantenzahl n ab.

Nach der Intensitätsregel von Burger und Dorgelo[1]) ist das Intensitätsverhältnis sämtlicher Dubletts ($s\,p$) der Alkalien gleich 2 : 1. Diese Regel ist bei den Messungen an einem Dublett von Na und zwei von K sehr befriedigend erfüllt. Nach den Messungen von Dorgelo[2]) ergab auch das Dublett der blauen Cäsiumlinie $\lambda = 4555$ und 4593, $1\,s - 3\,p$ das Intensitätsverhältnis 2 : 1. Dieses Resultat ist im Widerspruch mit den Ergebnissen von Roschdestwensky (Dispersionsmethode)[3]) und Füchtbauer (Absorptionsmethode)[4]). Nach dem Vorschlag von Prof. D. Roschdestwensky habe ich Intensitätsmessungen an der blauen Cäsiumlinie im Emissionsspektrum vorgenommen. Die Anordnung für die Intensitätsmessungen war der von Dorgelo ähnlich. Anstatt der Rauchgläser wurden graue Lichtfilter verwendet. Die Abschwächung des Lichtes mittels dieser Lichtfilter hängt im sichtbaren Teile des Spektrums recht wenig von der Wellenlänge ab. Die Aufnahmen wurden auf panchromatischen Platten von Wratten-Wainrigt und Ilford mit einem Spektrographen von Zeiss gemacht. In einigen Fällen wurden auch die hochempfindlichen Platten von Perutz verwendet. Die Platten wurden auf dem Hartmannschen Mikrophotometer ausgemessen. Es wurden Versuche angestellt mit:

1. dem Bunsenbrenner,
2. dem Bogen,
3. dem Acetylen-Sauerstoffgebläse.

---

[1]) Burger und Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924; Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924.

[2]) Dorgelo, Dissertation Utrecht 1924.

[3]) Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst., Petrograd **2**, Nr. 13. Berlin 1921.

[4]) Füchtbauer und Hofmann, Ann. der Phys. **43**, 96, 1914.

Cs Cl wurde in die Flamme des Bunsenbrenners mittels des Zerstäubers von Gouy eingeführt. Für das blaue Cäsiumdublett sind folgende Werte erhalten worden.

Konzentration der verwendeten Lösung	Intensitätsverhältnis
$^1/_4$ normal	3,8 : 1
$^1/_2$ „	3,6 : 1
2 „	3,4 : 1
4 „	3,5 : 1
8 „	3,4 : 1

Die einzelnen Werte der Intensitätsverhältnisse bei der nämlichen Konzentration unterscheiden sich voneinander nicht mehr als um 5 Proz. Nur bei $^1/_4$ normaler Lösung sind größere Unterschiede bemerkbar. In diesem Falle habe ich folgende Intensitätsverhältnisse erhalten:

$1s - 3p_1$ $\lambda = 4555$
$1s - 3p_2$ $\lambda = 4593$
Intensitätsverhältnisse { 3,8 : 1; 3,8 : 1; 3,7 : 1; 4 : 1; 3,8 : 1; 3,8 : 1; 3,6 : 1

Der Mittelwert ist 3,8 : 1. Die Exposition mit der $^1/_4$normalen Lösung betrug 2 bis 2 $^1/_2$ Stunden. Das kontinuierliche Spektrum, welches die Flamme des Bunsenbrenners selbst aussendet, verhinderte, mit noch kleineren Konzentrationen zu arbeiten. Um größere Konzentrationen von Cäsium in der Flamme zu bekommen, wurde ein Stab aus Filtrierpapier mit starker Lösung von CsCl getränkt und in die Flamme des Bunsenbrenners eingeführt. In diesem Falle war das Intensitätsverhältnis 3,4 : 1 bis 3,2 : 1.

Dasselbe Dublett wurde auch im Bogen ausgemessen. Die Kohlen des Bogens wurden mit axialen Bohrungen versehen, mit CsCl ausgefüllt und senkrecht zueinander gestellt. Die Messungen wurden an den von den Kohlen möglichst entfernten Teilen des Lichtbogens vorgenommen. Die Aufnahmen bei kleinen Konzentrationen des Cäsiumdampfes im Bogen wurden ausgeführt, nachdem das Salz in den Bohrungen ausgebrannt war und nur Spuren von Cs zurückblieben. Für das Intensitätsverhältnis wurden die Werte 1,8 : 1 bis 3,2 : 1 erhalten. Die größeren Werte entsprechen kleineren Konzentrationen. Das kontinuierliche Spektrum, welches der Bogen aussendet, hinderte, wie auch im Falle des Bunsenbrenners, mit verschwindend kleinen Konzentrationen zu arbeiten.

Mit dem Acetylen-Sauerstoffgebläse wurden nur zwei Messungen ausgeführt und die Intensitätsverhältnisse 3,2 : 1 und 3,5 : 1 erhalten.

Meine Messungen am Bogen bei großen Konzentrationen (nicht bei kleinen) stimmen mit den Ergebnissen von Dorgelo und Oudt[1]) überein. Was aber meine Messungen an der Bunsenflamme betrifft, so sind sie mit den Resultaten von Oudt in Widerspruch: ich konnte bei derselben Konzentration und unter anderen gleichen Bedingungen keine großen Schwankungen des Intensitätsverhältnisses bemerken. Außerdem nimmt das Intensitätsverhältnis mit wachsender Konzentration bei mir im allgemeinen ab.

Das Intensitätsverhältnis für das blaue Cäsiumdublett ist in der Flamme des Bunsenbrenners, wo die Messungen bei kleinen Konzentrationen infolge des schwächeren Hintergrundes leichter ausführbar sind, immer größer als 3 : 1. Dabei wächst dies Intensitätsverhältnis mit abnehmender Konzentration und man darf annehmen, daß wir im Grenzfalle, bei der Konzentration Null, das Verhältnis 4 : 1 erhalten werden.

In seiner inhaltsreichen Arbeit „Recherches photométriques sur les flammes colorées" hat Gouy[2]) für die Komponente der *D*-Linie des Natriums bei großen Konzentrationen das Intensitätsverhältnis 1,4 : 1 $(\sqrt{2} : 1)$ gefunden. Dies Resultat haben Ladenburg und Reiche[3]) theoretisch erklärt. Nach ihrer Theorie darf man für das blaue Cäsiumdublett bei großen Konzentrationen das Intensitätsverhältnis 2 : 1 $(\sqrt{4} : 1)$ erwarten. Da das Intensitätsverhältnis von der Selbstumkehrung abhängt, habe ich Versuche mit zwei Bunsenbrennern ausgeführt. Die erste Flamme wurde mit Hilfe des Zerstäubers von Gouy schwach, die zweite mit Filtrierpapier stark mit Cs gefärbt. Das Licht der zweiten Flamme ging durch die erste Flamme hindurch und gelangte auf den Spalt des Spektrographen. Es wurden in diesem Falle für das Intensitätsverhältnis Werte 2,6 : 1 bis 2,8 : 1 gefunden. Die Abweichungen von dem Intensitätsverhältnis 2 : 1 kann man dadurch erklären, daß es nicht möglich ist, für das blaue Cäsiumdublett in der Bunsenflamme genügend große Intensitäten zu erhalten.

Meine Messungen stehen recht gut im Einklang mit den Ergebnissen von Roschdestwensky, welcher nach der Dispersionsmethode für das blaue Cäsiumdublett das Intensitätsverhältnis 4 : 1 erhalten hat. Für die Dubletten $1s - 2p$, $1s - 4p$ und $1s - 5p$ hat Roschdestwensky

[1]) Oudt, ZS. f. Phys. **33**, 656, 1925.
[2]) Gouy, Recherches photométriques sur les flammes colorées. Thèse. Paris 1879.
[3]) Ladenburg und Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913.

bzw. die Werte 2 : 1, 7 : 1 und 9 : 1 gefunden. Daraus ersieht man, daß in der Hauptserie des Cäsiums das Intensitätsverhältnis mit wachsender Hauptquantenzahl zunimmt. Zu demselben Schlusse kommen auch Füchtbauer[1]) und seine Mitarbeiter.

Es ist bemerkenswert, daß Gouy schon vor 50 Jahren für das violette Rubidiumdublett $1s - 3p$ das Intensitätsverhältnis in Emission 2,9 : 1 gefunden hat[2]). Dies Resultat von Gouy wurde teilweise durch die Arbeiten von Bevan[3]) und Roschdestwensky bestätigt. Die genauere Arbeit von Roschdestwensky gibt für das erwähnte Rubidiumdublett das Intensitätsverhältnis 2,5 : 1. Es ist noch zu erwähnen, daß Bevan[4]) in seinen Arbeiten über die Absorption des Rubidiumdampfes das Anwachsen des Intensitätsverhältnisses bei der Zunahme der Hauptquantenzahl n bemerkte.

Zusammenfassend ist zu schließen, daß die Intensitätsregel von Burger und Dorgelo in einigen Fällen versagt und das Intensitätsverhältnis von der Hauptquantenzahl n abhängt.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. D. Roschdestwensky für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Ratschläge meinen Dank aussprechen.

Ferner habe ich Herrn A. Lebedew für das liebenswürdige Interesse, welches er dieser Arbeit entgegenbrachte, zu danken.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, November 1925.

[1]) Füchtbauer und Bartels, ZS. f. Phys. **4**, 337, 1921.

[2]) Zu diesem Werte ist Gouy mittels komplizierter Rechnungen durch Extrapolation auf Grund dreier Messungen gekommen. Durch graphische Extrapolation kann man aus seinen Messungen beliebige Werte zwischen 2,2 : 1 und 3 : 1 erhalten.

[3]) Bevan, Proc. Roy. Soc. **85**, 58, 1911.

[4]) Derselbe, ebenda **83**, 421, 1910, und **86**, 325, 1912.

Berichtigung

zu der Arbeit von Gerold v. Gleich: Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem[1]).

Die Formel (22) S. 155 muß lauten:

$$b_1 = \frac{1}{2}, \quad b_2 = \frac{1}{4}, \quad b_3 = \frac{1}{12}, \quad b_4 = 0, \quad b_5 = -\frac{1}{48} \text{ usw.}$$

(statt $b_1 = \frac{1}{2}, \quad b_2 = \frac{1}{4}, \quad b_3 = \frac{5}{24}, \quad b_4 = \frac{29}{192}$ usw.)

ferner die Formel (23) S. 156:

$$\xi = \frac{2}{3} f - \frac{\text{Const}}{f^3}$$

(statt . . . . f^3). Die weiteren Entwicklungen sind richtig.

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 150 bis 160, 1926.

Über die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten.

Von G. v. Hevesy in Kopenhagen.

(Eingegangen am 8. Februar 1926.)

Anschließend an die Versuche von Joffé und Zechnowitzer über die Leitfähigkeit von plastisch deformiertem NaCl wird die Anschauung der „Auflockerung" von Kristallgittern präzisiert.

Im Falle des $NaNO_3$ wurde vom Verfasser[1]), in dem des NaCl von D. v. Seelen[2]) gezeigt, daß die Leitfähigkeit eines Salzes stark ansteigt, wenn man einen Einkristall schmilzt und dann wieder erstarren läßt, ihn also in den mikrokristallinen Zustand überführt. A. Joffé und E. Zechnowitzer[3]) haben kürzlich gefunden, daß, wenn man einen Einkristall nicht durch Schmelzen, sondern durch plastische Deformation in ein kristallines Aggregat überführt, die Leitfähigkeit nicht verändert wird; sie beobachten aber eine Leitfähigkeitserhöhung jedesmal, wenn neue Flächen durch Sprünge entstanden sind, und neigen deshalb der Deutung zu, die größere Leitfähigkeit des aus der Schmelze entstandenen Kristallaggregats einer Oberflächenleitung an den Kristallkörnern zuzuschreiben. Die Feststellung von Joffé und Zechnowitzer ist in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die A. Obrutschewa und der Verfasser[4]) bei der Untersuchung des mit der Leitfähigkeit verwandten Vorganges der Selbstdiffusion in festem Blei (von radioaktivem in inaktives Blei) gemacht haben. Während die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit in festem Blei durch Schmelzen und Wiedererstarren des Einkristalles eine beträchtliche Erhöhung erfuhr, konnte bei der plastischen Deformation (Ziehen) von Einkristallen keine Änderung der Platzwechselgeschwindigkeit der Bleiatome festgestellt werden. Im Zusammenhange mit der obigen Mitteilung heben nun Joffé und Zechnowitzer hervor, daß vom Verfasser dieser Notiz und von verschiedenen anderen eine Vorstellung vertreten werde, die sich in der Weise charakterisieren lasse, daß die Dissoziation wesentlich durch schlechte Stellen des Kristallgitters, durch seine „Auflockerung" bedingt sei, und daß die Grundlage für diese Anschauung in der Beobachtung liegen sollte, daß ein Kristallaggregrat

[1]) ZS. f. Phys. **10**, 80, 1922.
[2]) Ebenda **29**, 125, 1924.
[3]) Ebenda **35**, 442, 1926.
[4]) Nature **115**, 674, 1925.

eine viel größere Leitfähigkeit aufweist als ein regelrecht gebildeter Einkristall. Es sei hierzu die Bemerkung erlaubt, daß der Ausdruck „Auflockerung" von Kristallgittern vom Verfasser nicht im obigen Sinne gebraucht wurde und auch nicht auf Grund der obenerwähnten Versuche. Es sollte vielmehr nur zum Ausdruck gebracht werden, daß der allein bei sehr tiefer Temperatur existierende ideale elektrolytische Isolator bei Erhöhung der Temperatur infolge der Zufuhr von thermischer Energie sich vom idealen Zustande immer mehr entfernt, mehr und mehr „aufgelockert" wird und dadurch einen steigenden Materietransport ermöglicht[1]). Mit einer solchen Aussage sollte nie gemeint werden, daß die Stellen dieser thermischen Auflockerung durch bestimmte, im Kristall vorhandene „schlechte Stellen" von vornherein festgelegt seien; einzig bei der Leitfähigkeitserhöhung durch Zusätze sollte in gewissem Sinne von einer besonders großen Disposition zur Auflockerung an bestimmten Stellen im Kristalle die Rede sein.

Während die Zufuhr von thermischer Energie das allgemeinste und nächstliegendste Mittel ist, den idealen Kristall aufzulockern, führen auch andere Wege dazu, wie z. B. die Bestrahlung mit einer wirksamen Wellenlänge oder einer korpuskularen Strahlung[2]). Bei dem Beispiel der Auflockerung durch Bestrahlung dürfte es sich um einen Zwischenfall

---

[1]) „Schwingen die Ionen asymmetrisch um ihre Ruhelage, so werden einzelne Ionen entsprechend ihrem extremen Energiewert extrem ausschwingen und dabei auf den Platz eines anderen Ions gelangen können. Es folgt nun aus der Natur des Gitteraufbaues, daß, wenn ein Baustein des Gitters entfernt wird, die benachbarten Atome, die ja infolge der Wechselwirkung mit den Nachbaratomen in ihrer Gleichgewichtslage festgehalten werden, in Mitleidenschaft gezogen werden. Es entstehen derart aufgelockerte Stellen im Kristallgefüge, die, bald an einer, bald an anderer Stelle des Kristalls auftretend, einen Materietransport durch den Kristall hindurch ermöglichen. Mit zunehmendem Energiegehalt, also mit zunehmender Temperatur, nimmt die Zahl der extrem schwingenden Atome, also auch der Auflockerungsgrad des Kristalles zu, dessen steiler Temperaturverlauf uns den der Leitfähigkeitskurve wiedergibt. Als Maß des Auflockerungsgrades betrachtet man am zweckmäßigsten das Verhältnis der Leitfähigkeit dicht oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes, d. h. den Leitfähigkeitssprung am Schmelzpunkt." (Hevesy, ZS. f. phys. Chem. **101**, 343, 1922.) Die Anschauung, daß die Leitfähigkeit grundsätzlich an das Vorhandensein von Kristallgitterporen geknüpft ist, wird dagegen neuerdings von A. Smekal vertreten (Phys. ZS. **26**, 707, 1925). Wir möchten uns dieser letzteren Anschauung nur insofern anschließen, daß solche Poren, falls sie vorhanden sind, was vielleicht oft in hohem Maße der Fall ist, zur Leitfähigkeit sehr stark beitragen können.

[2]) Vgl. die bekannten Untersuchungen von B. Gudden und R. Pohl in dieser Zeitschrift, in welchen sich verschiedene Beispiele eines solchen Verhaltens belichteter elektrolytischer Leiter finden, ferner den zusammenfassenden Bericht von B. Gudden, Ergebnisse der exakten Naturw. **3**, 116, 1924.

handeln, indem hier das Auftreten aufgelockerter Stellen vorübergehend oder bleibend durch die äußeren Einwirkungen bedingt wird, und zwar an Stellen im Kristall, die nicht von vornherein ausgezeichnet zu sein brauchen. Aus der Beobachtung, daß eine erstarrte $NaNO_3$-Schmelze besser leitet als ein Einkristall, glaubte der Verfasser schließen zu dürfen, daß man durch Ersetzen eines Einkristalls durch ein Kristallaggregat gleichfalls eine Auflockerung erzielen könne. Falls man nun auch aus der Feststellung von Joffé und Zechnowitzer schließen darf, daß die letztgenannte spezielle Art von Auflockerung nicht immer eintritt, glauben wir doch, daß hieraus kein Argument gegen die Richtigkeit der sich im übrigen bewährenden Auflockerungsanschauung erhoben werden kann. Im Gegenteil kann man in gewissem Sinne die durch Joffé und Zechnowitzer bei der Entstehung von Rissen beobachtete Leitfähigkeitserhöhung und die von Smekal so stark betonte Porenleitung als eine Art von Auflockerung auffassen, es kann nämlich das Fehlen von Nachbaratomen der an der Oberfläche liegenden Ionen als Grund für eine besonders leichte Beweglichkeit dieser angesprochen werden.

Kopenhagen, Institut für theoretische Physik, 29. Januar 1926.

Mitteilung aus dem Röntgeninstitut der Universität Bonn.

Energiemessungen an Röntgenstrahlen.

Von **H. Kircher** und **W. Schmitz.**

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 10. Februar 1926.)

Es werden verschiedene Methoden der absoluten Energiemessung an Röntgenstrahlen beschrieben und die Ergebnisse mit den unter gleichen Bedingungen jeweils erhaltenen „R^{α}-Werten, bzw. mit der hieraus errechneten Ionisationsenergie verglichen. Es zeigt sich, daß der Energieverbrauch für ein gebildetes Ionenpaar im langwelligen Teil des Spektrums konstant ist.

Allgemeine Gesichtspunkte. Die zur Messung der Röntgenstrahlenmenge verwendeten verschiedenen Wirkungen dieser Strahlen gestatten im allgemeinen keine Übersicht über die absolute Größe der Röntgenenergie.

Berücksichtigt man die physikalischen Grundlagen dieser Instrumente (Ionisationswirkung, Änderung der Leitfähigkeit, chemische Veränderungen), so läßt sich ersehen, daß ihre Anzeigewerte dem folgenden Gesetze entsprechen müssen:

Ist α der Absorptionskoeffizient des aktiven Stoffes, i die pro Zeiteinheit (t) auffallende Intensität, so ist die zur Wirkung kommende Strahlenenergie nach Grebe[1]) „die effektive Energie“:

$$E = \alpha . i . t . \beta,$$

worin β ein dem Instrument eigentümlicher, unbekannter Faktor ist, der wie α von der Wellenlänge abhängen kann.

Gelingt es, diesen Faktor für die gebräuchlichen Instrumente zu bestimmen, so lassen sich ihre Angaben auf absolute Energiemessungen beziehen, sobald der Absorptionskoeffizient bekannt ist.

Durch Vergleich der Angaben eines in der Praxis gebräuchlichen Instruments mit absoluten Intensitätsmessungen im Energiemaß bei bekannter Strahlung läßt sich also der Faktor β errechnen.

Solche Messungen sind bereits von Boos[2]) mit Bolometern versucht worden. Weitere Messungen haben Bouwers[3]), ferner Berthold und Glocker[4]), neuerdings Aurén[5]) ausgeführt. Lufthermometrische Mes-

[1]) L. Grebe, Strahlentherapie **21**, 306, 1926.
[2]) B. Boos, ZS. f. Phys. **10**, 1, 1922.
[3]) A. Bouwers, Diss. Utrecht 1924.
[4]) R. Berthold und R. Glocker, ZS. f. Phys. **31**, 259, 1925.
[5]) T. E. Aurén, Meddel. fran K. Vet. Akads. Nobelinst. **6**, Nr. 13, 1925.

sungen sind von Grebe und Kriegesmann[1]) beschrieben. Die verschiedenen Messungen lassen sich jedoch nicht in Übereinstimmung bringen, woran zum Teil, wie Grebe gezeigt hat, die ungenügende Kenntnis des Absorptionskoeffizienten bei kurzen Wellen die Schuld hat[2]) (siehe auch Küstner, Ionisationswirkung der Röntgenstrahlen, S. 260).

Die hieraus sich ergebenden, unverkennbaren Schwierigkeiten haben wir durch Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte zu überwinden versucht:

1. Ausdehnung der Messungen auf längere Wellen, bei denen die Schwierigkeiten der Absorptionskoeffizientenbestimmung wegfällt.

2. Steigerung der Strahlungsintensität durch Verwendung von Höchstleistungs-Röntgenröhren.

3. Verfeinerung der Meßgeräte an Empfindlichkeit, Genauigkeit und Zuverlässigkeit.

4. Große Anzahl der Messungen.

Apparaturen: Unsere Messungen sind mit einer Müller-Materialuntersuchungsröhre mit Lindemannfenster (Belastbarkeit 100 mA, 50 kV) im langwelligen Gebiet, mit einer Radiologieröhre im kurzwelligen Teil des Spektrums ausgeführt.

Die Veränderung des Strahlengemisches wurde durch Variation der Spannung, der Stromstärke sowie der Filterung erreicht. Die mittlere Wellenlänge wurde genau an der Stelle bestimmt, wo sich später das absolute Meßgerät befand. Außerdem wurde darauf geachtet, daß die Strahlen dieselben Verhältnisse fanden, wie bei dem absoluten Meßgerät. Es hat sich dieses nach früheren Erfahrungen als notwendig erwiesen. Der Abstand vom Fokus bis zur Mitte der verwendeten Ionisationskammer betrug 35, 40 und 70 cm (siehe Tabelle 1).

Zur Wellenlängenbestimmung wurden einem Grundfilter gleiche Zusatzfilter zugesetzt, bis das Verhältnis der Abfallzeiten auf 0,3 Proz. konstant war. Zu den sich hieraus ergebenden μ/ϱ-Werten wurde die zugehörige Wellenlänge aus Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik, entnommen.

Kontrollmessungen nach den eigentlichen Energiemessungen ergaben die gleiche Wellenlänge, so daß also eine Änderung der Strahlenart im Laufe der Messungen nicht zu befürchten war. Um festzustellen, in-

[1]) L. Kriegesmann, ZS. f. Phys. **32**, 542, 1925.

[2]) Bei der Kriegesmannschen Absolutbestimmung (l. c.) ist in der Messung des Widerstandes im Kompensationsgefäß anscheinend infolge eines unsicheren Kontaktes ein Fehler unterlaufen, wodurch der Wert zu groß wird.

wieweit die Homogenität der Strahlen einen Einfluß auf das Ergebnis hat, sind einige Messungen mit rein monochromatischer Strahlung ausgeführt.

Hierzu diente eine Lilienfeldröhre mit Molybdänantikathode (benutzt wurde die Molybdän-K_α-Linie, eventuell noch gefiltert mit Zirkonoxyd nach Hull). Außerdem verwandten wir eine Kupferröhre (Fabrikat Müller) ebenfalls mit Lindemannfenster, so daß die Kupfer-K_α-Strahlung restlos ausgenutzt werden konnte.

Von den verwendeten Hochspannungseinrichtungen erwies sich die Radio-Silexapparatur (Koch & Sterzel) als besonders brauchbar, so daß die meisten Messungen mit dieser ausgeführt wurden. Bei gleicher primär gemessener Kilo-Voltzahl waren die mit einer Siemens-Diagnostikapparatur erhaltenen Wellenlängen infolge des größeren, sekundären Spannungsabfalls durchweg weicher:

Ohmscher Widerstand der Sekundärseite Siemens . . . 26000 Ω
„ „ „ „ Silex . . . . 4000 Ω

Tabelle 1.

Apparatur	Röhre		Belastung		Filter		μ/ϱ	λ	Abstand
	Fabrik	Antikath.	kV	mA	d mm	Mat.		Å	mm
Silex	Müller	Kupfer	40	8	—	—	—	1,540	400
Siemens	„	Wolfram	20	20	0,2	Al.	13,88	0,983	350
Silex	„	„	30	40	0,6	„	7,7	0,815	350
Siemens	„	„	20	10	0,2	„	7,16	0,796	350
„	„	„	30	20	0,6	„	6,05	0,753	350
Silex	„	„	30	20	0,6	„	5,30	0,715	350
„	Lilienfeld	Molybdän	30	5	Zirkonfilter		—	0,715	400
„	„	„	30	5	—	—	—	0,710	400
Siemens	Müller	Wolfram	30	10	0,6	Al.	3,02	0,588	350
Silex	„	„	40	40	1,2	„	2,89	0,580	350
Siemens	„	„	40	10	1,2	„	2,32	0,540	350
Silex	„	„	40	20	1,2	„	2,28	0,530	350
„	„	„	50	40	2,5	„	2,00	0,520	350
„	„	„	40	10	1,2	„	1,85	0,493	350
„	„	„	50	20	2,5	„	1,69	0,480	350
„	„	„	50	10	2,5	„	0,922	0,390	350
„	Radiologie	„	50	4	0,0075	Cu	8,60	0,370	700
„	„	„	60	4	0,01004	„	7,16	0,354	700
„	„	„	70	4	0,0257	„	2,64	0,245	700
„	„	„	80	4	0,0415	„	2,11	0,231	700
„	„	„	100	4	0,0573	„	1,64	0,210	700

ϱ/μ aus Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik, entnommen.

Lufthermometrisches Intensitätsmeßgerät. Das Prinzip der lufthermometrischen Messung ist von Grebe angegeben: „Die Absorption

der Wellenstrahlen kann in einem geeigneten Absorber, der sich in einem energetisch abgeschlossenen Luftraum befindet, stattfinden. Die dabei erfolgende Druckzunahme der Luft ist ein Maß für die im System aufgenommene Energie, die durch die Bewegung eines in einer Kapillare befindlichen Flüssigkeitsfadens veranschaulicht wird. Ihre Messung geschieht am eindeutigsten nach einer Kompensationsmethode, indem in einem gleich großen, ebenso gegen Wärmeabgabe und Wärmeaufnahme gesicherten Luftraum ein dem Absorber identischer Körper durch einen

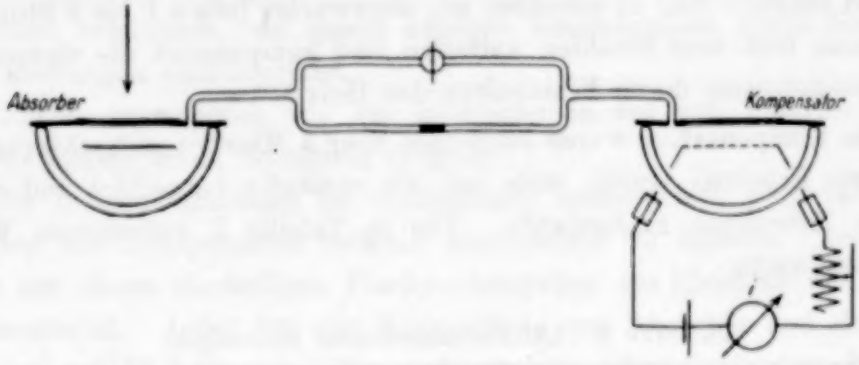


Fig. 1.

elektrischen Strom von bestimmter Stärke geheizt wird, so stark, daß bei beiderseitiger Energiezufuhr keine Verschiebung des Indikators stattfindet. Damit ist die Bestimmung der Strahlenwärme auf die der Stromwärme zurückzuführen."

Das Meßgerät (Fig. 1) bestand aus zwei Dewarschen Gefäßen von etwa 235 ccm Inhalt. In einem befand sich als Absorber eine Bleiplatte von 0,025 cm Dicke und 4×4 cm Fläche. In dem anderen Gefäß war als Kompensator eine gleiche Bleiplatte, jedoch zu 16 schmalen Streifen eingeschnitten, die zusammen mit dem im Gefäß befindlichen Teile der Zuleitungen einen Widerstand von 0,228 Ohm hatten. Die Gefäße sind mit Glasplatten verschlossen, die ein Fenster aus 0,1 cm dickem Hartgummi für den Eintritt der Strahlen hatten. Beide Gefäße sind durch eine Kapillare verbunden, in welcher sich ein Alkoholtropfen befand. Die Bewegung des Tropfens wurde durch ein Mikroskop mit 100facher Vergrößerung beobachtet. Ein nebenliegendes, absperrbares Rohr erlaubt den Druckausgleich bei Nichtgebrauch. Das ganze System wurde wiederholt auf Dichtigkeit mit einem Manometer geprüft.

Zum Schutze gegen Wärmebewegung im Beobachtungsraum war die Apparatur in einer mit blanker Kupferfolie bekleideten Kiste untergebracht, deren Innenraum mit Kapok ausgefüllt war. Die Kiste stand

auf einem nach drei Seiten beweglichen Gestell (um die Kapillare wagerecht einzustellen) und wurde durch eine Bleiwand vor unbeabsichtigten Strahlen geschützt. Nach Heben einer Bleitür konnten die Strahlen durch eine doppelte Blende durch das Hartgummi des Meßgefäßes auf den Absorber fallen.

Ausführung der Messungen. Das Gerät wird bei offenem Ausgleichsrohr wagerecht eingestellt. Nach Verschließen des Hahnes wird der vollkommene Temperaturausgleich, der an dem Stillstehen des Tropfens während längerer Zeit zu erkennen ist, abgewartet (etwa 1 bis 2 Stunden). Erst dann läßt man Strahlen auffallen und kompensiert die eintretende Tropfenwanderung durch Einschalten des Heizstromes.

Die Kompensation wurde möglichst über 5 Minuten aufrechterhalten. Das erste Ergebnis wurde stets nur als vorläufig betrachtet und durch mehrere Messungen nachgeprüft. Die in Tabelle 2 enthaltenen Werte sind Mittelwerte.

Tabelle 2. Lufthermometrische Messungen.

λ Å	i mA	E Erg/cm²	λ Å	i mA	E Erg/cm²
15,40	8,6	10,5	0,530	60	512
0,983	12,5	22	0,520	85	1050
0,815	35	174	0,493	55	430
0,796	13,75	27	0,480	70,5	703
0,753	32	145	0,390	69	680
0,715	24	82	0,370	27,5	109 111 [1])
0,715	14	27,8	0,354	31	137 141
0,710	21	62,5	0,245	38	205 226
0,588	27,8	110	0,231	42	250 290
0,580	69	680	0,210	53	400 493
0,540	35	174			

Konstanten: $R = 0{,}228$ Ohm, $f = 16\,\text{cm}^2$.

Eine noch mögliche Wärmezuleitung von außen durch die Stromzuleitungen wurde durch wärmegeschützte, größere Bleikörper, die als Wärmekondensatoren in die Zuleitung eingeschaltet waren, vermieden.

Der Heizstrom ist mit einem Nadir-Normalinstrument (Meßbereich 120 mA) gemessen worden.

Aus der Formel

$$E = \frac{i^2 \cdot w}{f} \cdot 10^7$$

erhält man die Strahlungsenergie in Erg/cm².

[1]) Erhöht gemäß Tabelle 3.

Die Durchlässigkeit des Absorbers ist gemäß Tabelle 3 berücksichtigt worden (nach Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik, errechnet).

Tabelle 3.

λ in Å	0,370	0,354	0,245	0,231	0,210
Nicht absorbierter Anteil in Prozenten . .	2	3	10	16	23

Bolometrisches Intensitätsmeßgerät. Die große Verschiedenheit der bisherigen Ergebnisse von Röntgenintensitätsmessungen ließen es geraten erscheinen, auf einem zweiten, unabhängigen Wege die absoluten Messungen nachzuprüfen.

Hierfür verwandten wir ein Bolometer in der von Paalzow und Rubens angegebenen Schaltung (Fig. 2).

Die Brückenschaltung ist vollkommen symmetrisch aufgebaut, um Absorber und Kompensator beliebig austauschen zu können. Beide bestehen aus einem vierteiligen Flachspulensystem aus Bleidraht als Widerstandsmaterial. Jeder der vier Widerstände von Absorber und Kompensator ist auf 25,5 Ohm bei Zimmertemperatur abgeglichen, so daß der Kombinationswiderstand eines Spulensystems ebenfalls 25,5 Ohm beträgt.

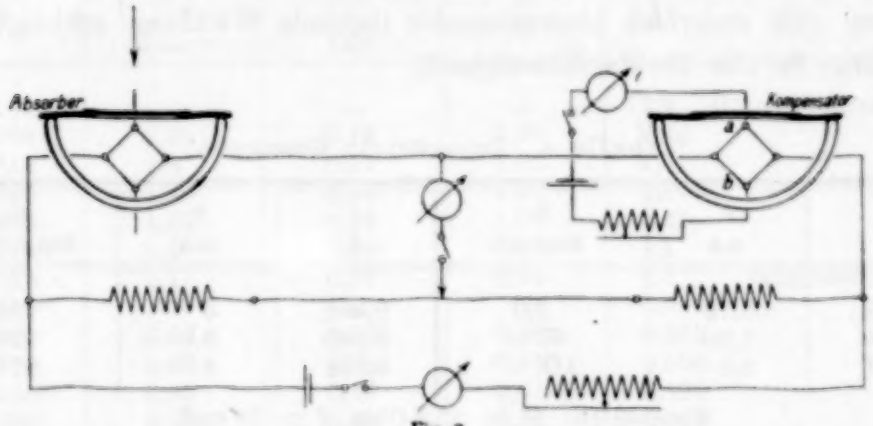


Fig. 2.

Diese Anordnung bietet den Vorteil, daß dem Kompensator bei *a* und *b* Heizstrom zugeführt werden kann, ohne daß dieser das übrige Brückensystem durchfließt. Als Nullinstrument diente ein Siemens-Spiegelgalvanometer, die Meßbrücke war von dem Land- und Seekabelwerke, Köln-Nippes, geliefert, dem Brückendraht war zur Erleichterung der Nulleinstellung ein zehnfach so großer, fester Widerstand vorgeschaltet.

Die zur Errechnung der Strahlenenergie erforderliche Kenntnis der absorbierenden Fläche ist zur Kontrolle der direkten Messung noch aus einer Röntgenaufnahme des Absorbers ermittelt worden (15,1 cm^2).

Die Abgleichung der Kompensatorbrücke gelingt nicht absolut genau, der durch die Fehlabgleichung in das übrige Brückensystem fließende Strom betrug jedoch unter 10^{-7} Amp., so daß eine Fälschung der Ergebnisse hierdurch nicht möglich ist.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Gerätes ist der Kompensator ohne Bestrahlung während einer Minute mit 10 Erg (elektrisch) geheizt, der hiernach gemessene Brückenstrom ergab 5 Skalenteile Ausschlag (Abgleichung auf 0,1 Skalenteile möglich).

Ausführung der Bolometermessung. Die Systeme müssen ebenso wie bei dem Luftthermometer vollkommen gleiche Temperaturverhältnisse vor der Messung haben. Hiervon überzeugt man sich durch gelegentliches, kurzzeitiges Einschalten des Meßstromes. Dieser darf auch während der eigentlichen Messung nur ganz kurz eingeschaltet werden, da er selbst heizend wirkt und die in den Gefäßen nicht ganz gleiche Wärmeableitung das Resultat fälschen würde.

Der eigentliche Kompensationsstrom — während der Brückenmessung momentan abgeschaltet — wurde, wie vorher mit einem Nadirinstrument (Meßbereich 6 mA) gemessen. — Aus Tabelle 4 ersieht man, daß die Ergebnisse mit den luftthermometrisch gemessenen Werten gut übereinstimmen (die mehrfach hintereinander liegende Wicklung erübrigt eine Korrektur für die Bleidurchlässigkeit).

Tabelle 4. Bolometriche Messungen.

λ Å	i mA	E Erg/cm²	λ Å	i mA	E Erg/cm²
1,54	0,75	9,6	0,354	3	153
0,71	1,90	61	0,245	3,6	220
0,37	2,6	115	0,231	4	273

Konstanten: $R = 25{,}5$ Ohm, $f = 15$ cm².

Ionisationsmessungen. Das Verhältnis der Ionisationswirkung der Röntgenstrahlen zur absoluten Energie beansprucht infolge der Standardisierungsbestrebungen heute das meiste Interesse und ist deshalb von uns zunächst bestimmt worden.

Für die Ionisationsmessung wurde eine zylindrische Kammer aus steifer Pappe von 12,7 cm Länge und 10 cm Durchmesser angefertigt. Die Maße der Ionisationskammer sind nach Angaben von Grebe und Martius (Strahlentherapie **20**, 131, 1925) gewählt und entsprechen den für Ionisationskammern von Behnken und Holthusen aufgestellten

Forderungen. Die Wände sind graphitiert, als Elektrode wurde ein graphitierter Stab durch die ganze Länge der Kammer geführt (erforderlich nach Messungen von Gaertner, da sonst die Sättigungsspannung viel höher liegt als in diesem Falle). Diese Elektrode wurde nicht von Strahlen getroffen. Durch Bernsteinisolation führte eine Verbindung zum Elektrometer. Die Aufladung erfolgte durch Anodenbatterien. Das System Kammer–Elektrometer war geerdet und gegen Streustrahlen durch einen Bleikasten geschützt. Vor der Kammer befand sich im Bleischutz eine doppelte Blende (0,6 cm Durchmesser), die die Einstellung auf den Fokus unterstützte. Es wurde besonders darauf geachtet, daß sich hinter der Kammer auf einem Leuchtschirm ein gleichmäßig heller Kreis abbildete. Zur Kontrolle, daß nur die durch die Kammer gehende Strahlung in ihrer Wirkung gemessen wurde, wurde vor dem Versuchen die Blende mit Blei abgeschirmt, das Elektrometer zeigte dann, selbst nach längerer Zeit, keinen Abfall.

Tabelle 5. Absorptionskoeffizienten.

λ	$\frac{\mu}{\varrho}$ Wasser	$\frac{\sigma}{\varrho}$ Luft	$\frac{\tau}{\varrho}$	$\bar{\mu}$	
1,540	—	—	—	$12{,}9 \cdot 10^{-4}$	monochrom. Cu K_α
0,983	2,45	0,19	2,26	2,74	
0,815	1,6	0,19	1,41	1,71	
0,796	1,49	0,19	1,30	1,575	
9,753	1,27	0,19	1,08	1,31	
0,715	1,1	0,19	0,91	1,1	
0,715	1,1	0,19	0,91	1,1	monochrom. Mo K_α
0,710	—	—	—	1,0	
0,588	0,67	0,185	0,485	0,585	
0,580	0,66	0,185	0,455	0,550	
0,540	0,59	0,18	0,41	0,496	
0,530	0,55	0,18	0,37	0,460	
0,520	0,52	0,18	0,34	0,41	
0,493	0,480	0,18	0,3	0,363	
0,480	0,462	0,18	0,282	0,340	
0,390	0,332	0,18	0,152	0,184	
0,370	0,312	0,175	0,137	0,169	
0,354	0,296	0,174	0,121	0,148	
0,245	0,226	0,168	0,058	0,0713	
0,231	0,217	0,164	0,053	0,0651	
0,210	0,204	0,16	0,044	0,0500	

$\frac{\mu}{\varrho}$ aus Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik.

$\frac{\sigma}{\varrho}$ Phys. Rev. **22**, 498, 1923 (Compton).

Die Kapazität des Systems wurde mit einem nach Gerdien geeichten Normalkondensator nach der Methode von Wulf[1]) bestimmt und mit einer Kapazitätsmeßbrücke von Seibt verglichen, wir erhielten in guter Übereinstimmung 37,5 cm.

Die ebenfalls sorgfältigst bestimmte Potentialdifferenz zwischen den abgelesenen Skalenteilen ist aus den jeweiligen Konstanten zu ersehen. Die Aufladung erfolgte mit 270 Volt, höhere sowie niedere Spannung änderte die Abfallzeiten nicht, wir hatten also Sättigungsstrom.

Der Abstand Fokus bis Kammermitte ist, wie schon erwähnt, stets analog den absoluten Messungen gewählt (35, 40 und 70 cm).

Nach den Vorschriften der Standardisierungskommission der deutschen Röntgengesellschaft bezeichnet man im Anschluß an den Vorschlag von Behnken mit „R" die pro Volumeneinheit bestrahlter Luft unter Ausschaltung von Wandwirkungen bei Ausnutzung der gesamten Ionisationswirkung, also bei Sättigungsstrom gemessene Anzahl der elektrostatischen Einheiten (760 mm Luftdruck 16° C).

Tabelle 6. Ionisationsmessungen.

λ Å	$\bar{\mu}$	v ccm	$V_1 - V_2$ Volt	t Sek.	J in „R"/sec	E
1,540	$12{,}9 \cdot 10^{-4}$	5,4	47	5,93	0,183	$298 \cdot 10^9$
0,983	2,74	5,45	50,5	14,5	0,08	615
0,815	1,71	4,35	50,5	3,6	0,403	4930
0,796	1,575	5,45	50,5	18,12	0,0635	855
0,753	1,31	4,35	50,5	5,62	0,259	4140
0,715	1,10	5,45	50,5	8,8	0,1305	2789
0,715	1,10	5,40	47	23,84	0.0457	87,5
0,710	1,0	5,40	47	12,23	0,089	187
0,588	0,585	5,45	50,5	12,33	0,094	3365
0,580	0,55	4,35	50,5	2,66	0,545	20700
0,540	0,496	5,45	50,5	9,16	0,126	5360
0,530	0,46	4,35	50,5	4,4	0,329	15000
0,520	0,41	4,35	50,5	2,56	0,566	29000
0,493	0,363	4,35	50,5	6,96	0,208	12000
0,480	0,34	4,35	50,5	4,7	0,318	19000
0,390	0,184	4,35	50,5	8,8	0,165	18800
0,370	0,169	4,35	50,5	66,8	0,0217	2800
0,354	0,148	4,35	50,5	59,24	0,0245	3590
0,245	0,0713	4,35	50,5	85,12	0,017	5050
0,231	0,0651	4,35	50,5	76,16	0,019	6130
0,210	0,05	4,35	50,5	60,9	0,0239	10000

[1]) Wulf, Phys. ZS. **26**, 353, 1925.

Aus den erhaltenen Abfallzeiten des Elektrometers (t) ergeben sich die „R"-Werte gemäß folgender Formel:

$$J_{(\text{in „}R\text{"/sec})} = \frac{C \,.\, (V_1 - V_2)}{300 \,.\, t \,.\, v},$$

worin C in Zentimeter, $V_1 - V_2$ in Volt, t in Sekunden, v in Kubikzentimeter einzusetzen ist.

Tabelle 7. Kontrollmessungen.

λ Å	$\bar{\mu}$	v ccm	$V_1 - V_2$ Volt	t Sek.	J in „R"/sec	E
1,54	$12{,}9 \,.\, 10^{-4}$	5,40	47	5,93	0,183	$298 \,.\, 10^9$
0,71	1,00	5,40	47	12,23	0,089	1870
9,37	0,169	4,35	50,5	66	0,0219	2730
0,354	0,148	4,35	50,5	60	0,0241	3400
9,245	0,0713	4,35	50,5	85,2	0,017	5000
0,231	0,0651	4,35	50,5	78	0,0183	6000

Tabelle 8. Luftthermometrische Messungen.

λ Å	E pro R	Volt pro Ionenpaar	
1,54	57,5	22,3	monochrom. Cu K_α
0,983	275	22,5	
0,815	430	22,2	
0,796	428	20	
0,753	560	22	
0,715	625	20,4	
0,715	610	20	monochrom. Mo K_α
0,71	705	21	
0,588	1 170	20,6	
0,58	1 250	20,7	
0,54	1 380	20,4	
0,53	1 550	21,4	
0,52	1 850	22,7	
0,293	2 080	22,5	
0,48	2 270	23,2	
0,39	4 130	22,8	
0,37	5 100	25	
0,354	5 770	25,2	
0,245	13 000	28,3	
0,231	15 200	29,8	
0,21	20 500	31	

Die der pro Volumeneinheit absorbierten Energie entsprechende Ionisierung erhält man durch Division mit dem wahren Absorptionskoeffizienten $\bar{\mu}$. Wenn man noch statt der elektrostatischen Einheit auf die Ladung des Elektrons bezieht, so wird

$$\varepsilon = \frac{J_{(\text{in „}R\text{"})}}{\bar{\mu} \,.\, 4{,}77} \cdot 10^{10}.$$

Die benutzten Absorptionskoeffizienten sind die von Richtmyer und Hewlett (Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik) für Wasser bestimmten, davon wurden die nach den Comptonschen Theorie geforderten Streukoeffizienten abgezogen (Phys. Rev. **22**, 498, 1923).

Tabelle 9. Bolometrische Messungen.

λ Å	E pro R	Volt pro Ionenpaar
1,54	52,5	20,3 monochrom. Cu K_α
0,71	685	20,5 „ Mo K_α
0,37	5 500	26,4
0,354	6 350	27,3
0,245	12 900	28,6
0,231	14 600	28,8

Man erhält auf diese Weise die Energie pro gebildetes Elektron. Drückt man die Energie durch die Werte der Spannung aus, durch die

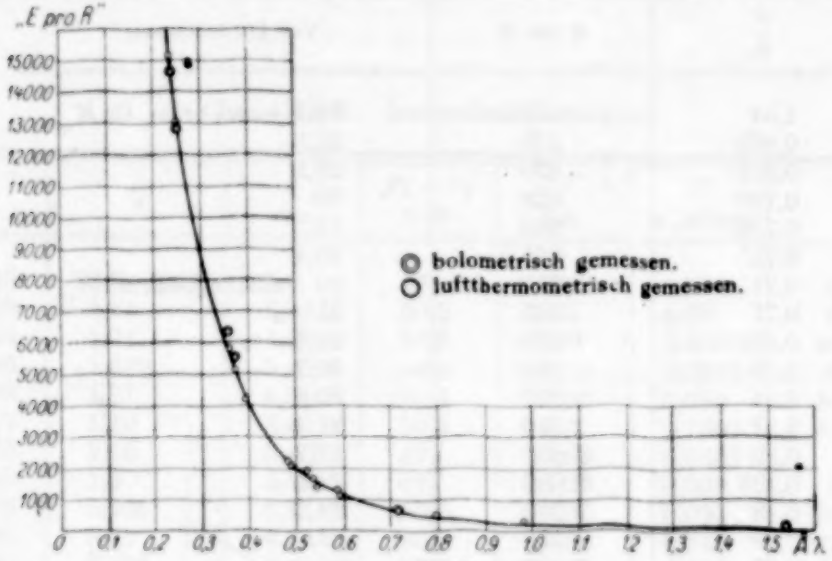


Fig. 3.

ein Elektron eine Geschwindigkeit erhält, so daß die erzeugte kinetische Energie dieser Energie entspricht, so erhält man eine Energieangabe in Volt pro gebildetes Ionenpaar nach der Beziehung

$$E = \frac{E_{(\mathrm{Erg})}}{E \,.\, 1{,}59 \,.\, 10^{-12}}.$$

Ergebnisse. Unabhängig von den Absorptionskoeffizienten, deren meßtechnische Nachprüfung noch aussteht, ist der Vergleich der absolut gemessenen Strahlungsenergie mit den „R"-Werten (Tabelle 8):

Die Energie, die zur Erzeugung einer Ionisation von 1 „R“ erforderlich ist, nimmt, wie aus Tabelle 8 und Fig. 3 zu entnehmen ist, mit abnehmender Wellenlänge außerordentlich zu.

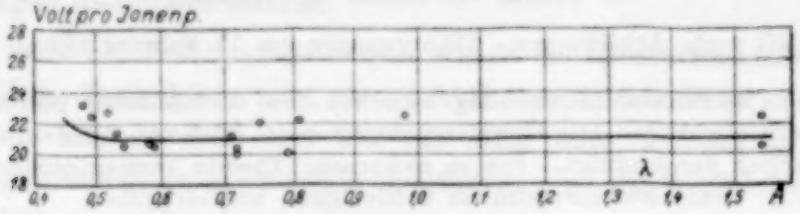


Fig. 4.

Der Verbrauch an Energie in Volt pro Ionenpaar (Fig. 4) ist im langwelligen Spektrum von etwa 0,5 bis 1,5 Å.-E. konstant[1]), die Unsicherheit unserer Kenntnis der Luftabsorptionskoeffizienten erlaubt nicht die sichere Feststellung für das kurzwellige Gebiet. Es scheint jedoch hier ein Anstieg des Energieverbrauchs pro gebildetes Ionenpaar einzutreten.

Aus obigem Grunde ist jedoch von einer Eintragung der in Tabelle 8 enthaltenen Werte für die kurzwelligen Strahlen in Kurve 2 abgesehen worden.

---

[1]) Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit neueren Resultaten von Kulenkampff, die wir einer freundlichen brieflichen Mitteilung an Herrn Prof. Grebe verdanken. Der Absolutwert von Kulenkampff ist jedoch mit 34 Volt pro Ionenpaar gegenüber unserem Werte von 21 Volt erheblich höher. Der Grund dieser Diskrepanz kann zurzeit nicht angegeben werden.

Zur Theorie der Anregung von Atomen durch Stöße.

Von **Lothar Nordheim** in Göttingen.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1926.)

Es wird eine Korrespondenzbeziehung zwischen den mechanischen Störungen und den Wahrscheinlichkeiten von Quantensprüngen beim Stoß von Atomen aufgestellt und rechnerisch durchgeführt. Die so gewonnene Theorie vermag qualitativ viele Beobachtungsergebnisse befriedigend wiederzugeben.

§ 1. Vorbemerkungen. In einer Zuschrift an die Naturwissenschaften von M. Born, P. Jordan und dem Verfasser[1]) ist ein Weg zur theoretischen Behandlung der Erscheinungen der Stoßanregungen gezeigt worden. Die folgende Arbeit enthält eine nähere Ausführung der dort in Umrissen skizzierten Theorie.

Die Vorgänge bei dem Zusammenstoß von Atomen untereinander und mit Elektronen, bei denen ein Quantensprung erfolgt, sind gegenwärtig noch weitgehend unbekannt und schwer faßbar. Andererseits liegt hinsichtlich der Resultate solcher Prozesse ein sehr umfangreiches Beobachtungsmaterial vor, insbesondere von Franck[2]) und seinen Mitarbeitern. Da wir über den Verlauf der Elementarprozesse selbst so gut wie nichts wissen, so kann sich eine Theorie dieser Erscheinungen nur auf das Korrespondenzprinzip stützen.

Theorien dieser Art sind von Bohr[3]) und anderen[4]) für die Bremsung von α-Strahlen ausgeführt worden; ferner liegt der Versuch einer Theorie des Elektronenstoßes von Fermi[5]) vor. Hier werden wir die sinngemäße Übertragung dieser Gedankengänge auf Atomstöße versuchen. Hierzu gehen wir folgendermaßen vor:

In § 2 und 3 sollen in möglichster Allgemeinheit die klassisch-mechanischen Störungen untersucht werden, die zwei Atome erleiden, wenn sie auf irgend einer Bahn zusammenstoßen bzw. aneinander vorbeifliegen. In § 4 und 5 wird der korrespondenzmäßige Zusammenhang dieser klassischen Störungen zu den quantentheoretischen Sprungwahrscheinlichkeiten angegeben und die Beziehungen zur Thermodynamik

---

[1]) M. Born, P. Jordan und L. Nordheim, Naturwiss. **13**, 969, 1925.

[2]) Vgl. z. B. das Referat von J. Franck, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **2**, 106, 1923.

[3]) N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913; **30**, 589, 1915.

[4]) Z. B. R. H. Fowler, Proc. Cambridge Phil. Soc. **21**, 521, 1923; **22**, 793, 1925.

[5]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **29**, 315, 1924.

erörtert werden. In den beiden letzten Paragraphen sollen die Übergangswahrscheinlichkeiten unter Zugrundelegung einfacher Annahmen über die Stoßbahnen näherungsweise wirklich berechnet und die physikalischen Folgerungen diskutiert werden.

Es kann bei dem gegenwärtigen Stande der Quantenmechanik natürlich nicht die Rede davon sein, eine quantitativ exakte Theorie zu geben, sondern es handelt sich stets nur um mehr oder weniger genaue Abschätzungen, deren zu erwartende Annäherung an die Wirklichkeit jedesmal zu diskutieren ist.

Man muß, wie besonders auch Bohr[1]) neuerdings betont hat, darauf gefaßt sein, daß gerade bei den Stoßvorgängen Erscheinungen auftreten, die sich der korrespondenzmäßigen Behandlung prinzipiell entziehen. Diese an sich stützt sich ja stets auf die Betrachtung der stationären Zustände, während hier gerade die Übergänge in Frage stehen, die beim Stoße ein offenbar ganz unmechanischer Vorgang sind. Ferner läßt sich das nahe Aneinanderkommen bzw. sogar Eindringen der Elektronenhüllen verschiedener Atome auch rein mechanisch schwer erfassen, und es ist sehr leicht möglich, daß die gewöhnlichen Störungsmethoden nicht mehr eine dafür zureichende Näherung geben. Dennoch ist es natürlich gerade interessant, die mechanische Analogie soweit wie möglich zu verfolgen. Wie es sich ferner herausstellt, sind die Übergangswahrscheinlichkeiten nach der korrespondenzmäßigen Rechnung gerade in den Fällen, in denen ihre Anwendbarkeit aus dem genannten Grunde fraglich ist, bereits so groß, daß alle Stöße zu einem Quantensprung führen müssen, so daß irgendwelche neue Effekte nichts mehr ausmachen. In den Fällen aber, in denen die Übergangswahrscheinlichkeiten klein gegen 1 sind, und die natürlich für eine Theorie ein besonderes Interesse bieten, ist sicher auch die mechanische Beschreibung durch die Störungstheorie viel eher erlaubt. Es ist daher vor allem zu prüfen, ob die Abgrenzung dieser Bereiche richtig geliefert wird. Hieraus wird auch zu ersehen sein, in welchem Umfange das Korrespondenzprinzip bei der Behandlung von Stößen versagt. Zudem erscheint der hier eingeschlagene Weg als der gegenwärtig einzig mögliche Versuch, das Problem der Stoßanregung überhaupt in Angriff zu nehmen, so daß er wenigstens einmal gemacht werden muß.

An sich ist ferner die Sachlage bei Atomstößen doch viel günstiger als z. B. für den Elektronenstoß, bei dem sich die allerdings von unserer wesentlich unterscheidende Theorie von Fermi (l. c.) zu mit der Er-

[1]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **34**, 142, 1925.

fahrung nicht in Einklang zu bringenden Resultaten geführt hat, als auch für die Bremsung von α-Strahlen durch schwere Elemente. Nach unseren jetzigen Erfahrungen ist ein Durchdringen der gegenseitigen Elektronenhüllen bei den Stößen der Atome, soweit wie sie hier behandelt werden sollen, wohl kaum zu erwarten. Andernfalls müßte unsere Behandlung natürlich versagen. Ferner erfolgt ihre Bewegung so langsam, jedenfalls langsam gegenüber den Elektronengeschwindigkeiten, daß die Störung infolge der Abstandsänderung fast adiabatisch verläuft, und daher eine einfache mechanische Beschreibung mit Hilfe der Störungstheorie möglich ist.

Es sei noch bemerkt, daß sich bereits in vielen Arbeiten Hinweise und Ansätze für eine solche korrespondenzmäßige Beschreibung finden. Die vorliegende Arbeit enthält im wesentlichen eine präzise Formulierung, Begründung und Zusammenfassung dieser Gedanken unter einem einheitlichen Gesichtspunkt.

Für die Rechnungen sind noch die älteren Methoden zugrunde gelegt worden, wie sie für aperiodische Systeme Born und Jordan[1]) entwickelt haben. Die neuen Ansätze zur Quantenmechanik von Heisenberg[2]) und Born und Jordan[3]), durch die in vielen Fällen Korrespondenzbetrachtungen durch exakte Rechnungen ersetzt werden können, dürften für das vorliegende Problem kaum zu weitergehenden Resultaten führen, da qualitativ natürlich dasselbe herauskommen muß und quantitativ die Unsicherheit durch unsere mangelhafte Kenntnis von den Atomkonstanten weit größer sein dürfte. Auch würde durch die neuen Methoden hinsichtlich der Behandlung der nicht mechanischen Vorgänge beim Stoß nicht mehr geleistet werden können.

§ 2. Die gegenseitigen Störungen zusammenstoßender Atome. Wir berechnen zunächst die Störungen zweier Atome, die auf einer bestimmten Stoßbahn, die sich nach beiden Seiten ins Unendliche erstreckt, geführt werden. Die bei diesem Prozeß durch die inneren Freiheitsgrade der Atome, also der Elektronenbewegung, aufgenommene bzw. abgegebene Energie ist natürlich eine Funktion der angenommenen Bahnkurve. In Wirklichkeit ist selbstverständlich die Bahnkurve erst aus den durch die Störung auftretenden Kräften bestimmt, aber man wird offenbar auch bei unserem Vorgehen das richtige Ergebnis erhalten, wenn

[1]) M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 479, 1925.
[2]) W. Heisenberg, ebenda, S. 879, 1925.
[3]) M. Born und P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925; ferner auch M. Born, P. Jordan und W. Heisenberg, ebenda **35**, 557, 1926.

als Führungskurve gerade die wirkliche Bahn gewählt wird. Über diese lassen sich auch ohne Störungsrechnung einige wesentliche Aussagen machen, die aber erst in § 6 verwertet werden sollen. Zunächst brauchen wir noch gar nicht darauf einzugehen, da die folgenden Überlegungen unabhängig von der speziellen Form der Bahnen sind, und diese erst nachträglich eingesetzt werden müssen. Die auf diese Weise berechnete klassische Energieaufnahme muß dann in einer Korrespondenzbeziehung zu der quantentheoretischen stehen, die in Elektronensprüngen der einzelnen Atome besteht.

Die beiden Atome, die wir betrachten wollen, sind aufgebaut aus Kernen und Elektronen. Die Kernladung des ersten sei $z_1 e$, die des zweiten $z_2 e$. Wir nehmen an, daß beide Atome neutral seien, also um Atom 1 z_1, um 2 z_2 Elektronen kreisen. Die genaue Bewegung der Elektronen auch im ungestörten Zustand kennen wir natürlich nicht. Wir denken uns aber dafür die elektrischen Momente beliebiger Ordnung gegeben, und zwar sei

$$
\left.\begin{aligned}
&\mathfrak{p}_1^\alpha = -e\sum_k \mathfrak{r}_k^\alpha = \sum_\tau A_\tau^\alpha e^{2\pi i(w\tau)} && \text{(Dipol)}\\
&\mathfrak{q}_1^{\alpha\beta} = -e\sum_{kl} \mathfrak{r}_k^\alpha \mathfrak{r}_l^\beta = \sum_\tau A_\tau^{\alpha\beta} e^{2\pi i(w\tau)} && \text{(Quadrupol)}\\
&\mathfrak{s}_1^{\alpha\beta\gamma} = -e\sum_{klm} \mathfrak{r}_k^\alpha \mathfrak{r}_l^\beta \mathfrak{r}_m^\gamma = \sum_\tau A_\tau^{\alpha\beta\gamma} e^{2\pi i(w\tau)} && \text{(Sextupol)}\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\tau = \tau_1 \ldots \tau_k;\ (w\tau) = \sum_k w_k \tau_k
\end{aligned}\right\}
$$

$$
\left.\begin{aligned}
&\mathfrak{p}_2^\alpha = -e\sum_{k'} \mathfrak{r}_{k'}^\alpha = \sum_\sigma B_\sigma^\alpha e^{2\pi i(v\sigma)} && \text{(Dipol)}\\
&\mathfrak{q}_2^{\alpha\beta} = -e\sum_{k'l'} \mathfrak{r}_{k'}^\alpha \mathfrak{r}_{l'}^\beta = \sum_\sigma B_\sigma^{\alpha\beta} e^{2\pi i(v\sigma)} && \text{(Quadrupol)}\\
&\mathfrak{s}_2^{\alpha\beta\gamma} = -e\sum_{k'l'm'} \mathfrak{r}_{k'}^\alpha \mathfrak{r}_{l'}^\beta \mathfrak{r}_{m'}^\gamma = \sum_\sigma B_\sigma^{\alpha\beta\gamma} e^{2\pi i(v\sigma)} && \text{(Sextupol)}\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\sigma = \sigma_1 \ldots \sigma_{k'};\ v\sigma = \sum_{k'} v_{k'} \sigma_{k'}
\end{aligned}\right\} \qquad (1)
$$

Dabei bedeuten die $\mathfrak{r}_k$, $\mathfrak{r}_{k'}$ Vektoren von den Kernen zu den Elektronen. Die Dipolmomente $\mathfrak{p}_1^\alpha$ und $\mathfrak{p}_2^\alpha$ sind Vektoren, ebenso wie die zugehörigen A_τ^α, B_σ^α, die Quadrupolmomente $\mathfrak{q}_1^{\alpha\beta}$, $\mathfrak{q}_2^{\alpha\beta}$ sind Tensoren zweiter Stufe, ebenso $A_\tau^{\alpha\beta}$, $B_\sigma^{\alpha\beta}$ usw. Die Größen $A_\tau^{\alpha\cdots}$ und $B_\beta^{\alpha\cdots}$ sind im Prinzip beobachtbar als Amplituden der entsprechenden Linien. Wir stellen uns also vor, daß alle Momente des Atoms als Fourierreihen nach den Winkelvariablen w_k und $v_{k'}$ gegeben seien. Die entsprechenden Schwingungs-

zahlen ν_k, $\nu_{k'}$ und Amplituden $A_\tau^{\alpha\cdots}$, $B_\sigma^{\alpha\cdots}$ sind dann also bekannte Funktionen der Quantengrößen

$$J_k = n_k h; \quad J_{k'} = n_{k'} h.$$

Zunächst ist die potentielle Störungsenergie zu berechnen. Die beiden Atome befinden sich im Abstand $\mathfrak{r}$ voneinander (siehe Fig. 1). $\mathfrak{r}$ ist natürlich eine Funktion der Zeit, die wir als bekannt denken. Wir bezeichnen ferner die Länge von $\mathfrak{r}$ mit r, ebenso die von $\mathfrak{r}_k$ mit r_k, also

$$|\mathfrak{r}| = r; \quad |\mathfrak{r}_k| = r_k; \quad |\mathfrak{r}_{k'}| = r_{k'}.$$

Ferner führen wir noch ein

$$|\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'}| = r_{kk'}.$$

Bei neutralen Atomen, die wir hier allein behandeln wollen, geht k von 1 bis ε_1, k' von 1 bis ε_2.

Mit diesen Bezeichnungen wird das Störungspotential

$$\varphi = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 e^2}{r} + \sum_{kk'} \frac{e^2}{|\mathfrak{r} - (\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})|} - \sum_{k'} \frac{\varepsilon_1 e^2}{|\mathfrak{r} + \mathfrak{r}_{k'}|} - \sum_{k} \frac{\varepsilon_2 e^2}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|}. \tag{2}$$

Dieses Potential entwickeln wir in eine Reihe nach Potenzen von $\frac{1}{r}$. Es ist zunächst

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k|} = \frac{1}{\sqrt{(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k)^2}} &= \frac{1}{r\sqrt{1 - \frac{2 r_k}{r}\frac{(\mathfrak{r}\mathfrak{r}_k)}{r r_k} + \frac{r_k^2}{r^2}}} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_k^n}{r^{n+1}} P\left(\frac{\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}}{r\, r_k}\right), \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo $\mathfrak{r}\mathfrak{r}_k$ das skalare Produkt von $\mathfrak{r}$ mit $\mathfrak{r}_k$ und die P_n die gewöhnlichen Legendreschen Kugelfunktionen n-ter Ordnung bedeuten. Ihre Argumente sind einfach die cos der Winkel zwischen $\mathfrak{r}$ und $\mathfrak{r}_k$.

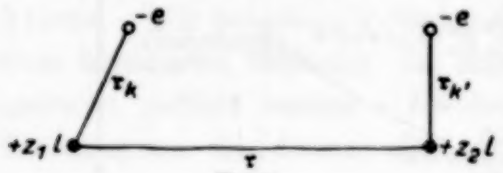


Fig. 1.

Analog drücken sich $\frac{1}{|\mathfrak{r} + \mathfrak{r}_{k'}|}$ und $\frac{1}{|\mathfrak{r} - (\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})|}$ aus, und wir erhalten unter Berücksichtigung von $P_0(x) = 1$ und $P_1(x) = x$, da die Atome neutral sind:

$$\left.\begin{aligned} \varphi = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{e^2}{r^{n+1}} \Bigg\{ &\sum_{kk'} r_{kk'}^n P_n\left(\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r\, r_{kk'}}\right) \\ &- \varepsilon_1 \sum_{k'} (-r_{k'})^n P_n\left(\frac{\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_{k'}}{r\, r_{k'}}\right) - \varepsilon_2 \sum_{k} r_k^n P_n\left(\frac{\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_k}{r\, r_k}\right) \Bigg\}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Für die P_n gelten die bekannten Formeln

$$P_2(x) = \tfrac{1}{2}(3x^2 - 1); \qquad P_3 = \tfrac{1}{2}(5x^3 - 3x);$$
$$P_4 = \tfrac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3); \quad P_5(x) = \tfrac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x). \tag{5}$$

Damit wird z.B.

$$\left.\begin{aligned}
r_{kk'} P_1\left(\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r\, r_{kk'}}\right) &= \frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r} \\
r_{kk'}^2 P_2 &= \frac{1}{2}\left[3\left(\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r}\right)^2 - r_{kk'}^2\right] \\
r_{kk'}^3 P_3 &= \frac{1}{2}\left[5\left(\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r}\right)^3 - 3\, r_{kk'}\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r}\right] \\
r_{kk'}^4 P_4 &= \frac{1}{8}\left[35\left(\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r}\right)^4 - 30\, r_{kk'}^2\left(\frac{\mathfrak{r}(\mathfrak{r}_k - \mathfrak{r}_{k'})}{r}\right)^2 \right. \\
&\qquad \left. + 3\, r_{kk'}^4\right]. \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Analog sind $r_k^n P_n\left(\frac{\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_k}{r\, r_k}\right)$ und $r_{k'}^n P_n\left(\frac{\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_{k'}}{r\, r_{k'}}\right)$ gebildet. Setzen wir nun (6) in (4) ein, und berücksichtigen die Summationsvorschriften für k und k', so sieht man, daß sich gerade die Terme herausheben, die nur von r_k oder $r_{k'}$ allein abhängen, in denen also diese nicht gemeinsam vorkommen.

Wir haben also für φ eine Reihe

$$\varphi = \lambda^3 H_3 + \lambda^4 H_4 + \lambda^5 H_5 + \cdots, \tag{7}$$

wo die Potenz von λ jeweils die Potenz von $\frac{1}{r}$ in dem betreffenden Gliede angibt. Die Faktoren λ^n benutzen wir nur zur Kennzeichnung der Größenordnung der einzelnen Glieder und setzen sie in den späteren Rechnungen gleich 1. Dann wird unter Verwendung der Bezeichnungen (1) für die $e\sum \mathfrak{r}_k \mathfrak{r}_l$ zunächst

$$\left.\begin{aligned}
H_3 &= \frac{e^2}{r^3}\sum_{kk'}\left\{(\mathfrak{r}_k \mathfrak{r}_{k'})^3 - 3\,\frac{(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_k)\,(\mathfrak{r}\,\mathfrak{r}_{k'})}{r^2}\right\} \\
&= \frac{1}{r^3}\left\{(\mathfrak{p}_1 \mathfrak{p}_2) - \frac{3}{r^2}(\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}_1)\,(\mathfrak{r}\,\mathfrak{p}_2)\right\}.
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Um die folgenden H_n bequem ausdrücken zu können, benutzen wir eine ähnliche Bezeichnungsweise, wie sie in der Tensoralgebra üblich ist, indem wir die Komponenten durch obere Indizes $\alpha, \beta \ldots$ kennzeichnen und stets über doppelt vorkommende Indizes summieren. So schreiben wir z. B.

$$(\mathfrak{p}_1 \mathfrak{p}_2) = \mathfrak{p}_1^x \mathfrak{p}_2^x + \mathfrak{p}_1^y \mathfrak{p}_2^y + \mathfrak{p}_1^z \mathfrak{p}_2^z = \mathfrak{p}_1^\alpha \mathfrak{p}_2^\alpha,$$
$$\mathfrak{q}_1^{xx} + \mathfrak{q}_1^{yy} + \mathfrak{q}_1^{zz} = \mathfrak{q}_1^{\alpha\alpha}.$$

Damit wird

$$\left.\begin{aligned} H_4 &= \frac{e^2}{2r^4}\sum_{kk'}\left\{\frac{15}{r^3}\left[(\mathfrak{r}\mathfrak{r}_k)(\mathfrak{r}\mathfrak{r}_{k'})^2-(\mathfrak{r}\mathfrak{r}_k)^2(\mathfrak{r}\mathfrak{r}_{k'})\right]\right. \\ &\quad\left.+\frac{3}{r}\left[\mathfrak{r}_k^2(\mathfrak{r}\mathfrak{r}_{k'})-\mathfrak{r}_{k'}^2(\mathfrak{r}\mathfrak{r}_k)+2(\mathfrak{r}_k\mathfrak{r}_{k'})(\mathfrak{r}\mathfrak{r}_k-\mathfrak{r}\mathfrak{r}_{k'})\right]\right\} \\ &= \frac{1}{2r^4}\left\{\frac{15}{r^3}\left[(\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{p}_1^\alpha)(\mathfrak{q}_2^{\beta\gamma}\mathfrak{r}^\beta\mathfrak{r}^\gamma)-(\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{p}_2^\alpha)(\mathfrak{q}_1^{\beta\gamma}\mathfrak{r}^\beta\mathfrak{r}^\gamma)\right]\right. \\ &\quad\left.+\frac{3}{r}\left[(\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{p}_2^\alpha)\mathfrak{q}_1^{\beta\beta}-(\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{p}_1^\alpha)\mathfrak{q}_2^{\beta\beta}+2\mathfrak{q}_1^{\alpha\beta}\mathfrak{p}_2^\alpha\mathfrak{r}^\beta-2\mathfrak{q}_2^{\alpha\beta}\mathfrak{p}_1^\alpha\mathfrak{r}^\beta\right]\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Für die in H_3 und H_4 usw. auftretenden Momente führen wir nun die Fourierdarstellungen (1) ein.

$$\left.\begin{aligned} H_3 &= \frac{1}{r^3}\sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\left\{A_\tau^\alpha B_\sigma^\alpha-3\frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta}{r^2}A_\tau^\alpha B_\sigma^\beta\right\} \\ H_4 &= \frac{1}{2r^4}\sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\left\{\frac{15\,\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta\mathfrak{r}^\gamma}{r^3}(A_\tau^\alpha B_\sigma^{\beta\gamma}-B_\sigma^\alpha A_\tau^{\beta\gamma})\right. \\ &\quad\left.+\frac{3\,\mathfrak{r}^\alpha}{r}(A_\tau^{\beta\beta}B_\sigma^\alpha-B_\sigma^{\beta\beta}A_\tau^\alpha+2A_\tau^{\alpha\beta}B_\sigma^\beta-2B_\sigma^{\alpha\beta}A_\tau^\beta)\right\} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Um unser Störungsproblem besser handhaben zu können, führen wir hier eine neue tensorielle Bezeichnungsweise ein, indem wir setzten:

$$\left.\begin{aligned} H_3 &= \sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta}{r^5}C_{\tau\sigma}^{\alpha\beta} &&= \sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\mathfrak{F}_3^{\alpha\beta}C_{\tau\sigma}^{\alpha\beta} \\ H_4 &= \sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta\mathfrak{r}^\gamma}{r^7}D_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\gamma} &&= \sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\mathfrak{F}_4^{\alpha\beta\gamma}D_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\gamma} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ H_n &= \sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta\ldots\mathfrak{r}^\nu}{r^{2n-1}}N_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\ldots\nu} \\ &= \sum_{\tau\sigma}e^{2\pi i(w\tau+v\sigma)}\mathfrak{F}_n^{\alpha\beta\ldots\nu}N_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\ldots\nu}. \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Allgemein wird also H_n eine Fourierreihe nach den Winkelvariablen beider Atome, deren Koeffizienten jeweils skalare Produkte von zwei Tensoren $n-1$ ter Stufe sind. Der eine von diesen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{F}_3^{\alpha\beta} &= \frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta}{r^5} \\ \mathfrak{F}_4^{\alpha\beta\gamma} &= \frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta\mathfrak{r}^\gamma}{r^7} \\ \mathfrak{F}_n^{\alpha\beta\ldots\nu} &= \frac{\mathfrak{r}^\alpha\mathfrak{r}^\beta\ldots\mathfrak{r}^\nu}{r^{2n-1}} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

hängt dabei nur von der relativen Lage der beiden Atome ab und hat gewissermaßen den Charakter eines (elektrischen) Feldes. Die $\mathfrak{E}_n$ seien deshalb auch als Feldfunktionen bezeichnet. Dagegen ist der andere Tensor

$$\left.\begin{aligned} C_{\tau\sigma}^{\alpha\beta} &= -3\,A_\tau^\alpha B_\sigma^\beta + \delta^{\alpha\beta} A_\tau^\gamma B_\sigma^\gamma, \\ D_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\gamma} &= \tfrac{15}{2}\,(A_\tau^\alpha B_\sigma^{\beta\gamma} - B_\sigma^\alpha A_\tau^{\beta\gamma}) \\ &\quad - \tfrac{3}{2}\,\delta^{\alpha\beta}(A_\tau^{\delta\delta} B_\sigma^\gamma - B_\sigma^{\delta\delta} A_\tau^\gamma + 2\,A_\tau^{\gamma\delta} B_\sigma^\delta - 2\,B_\sigma^{\gamma\delta} A_\tau^\delta), \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \delta^{\alpha\beta} &= \begin{cases} 1 \text{ für } \alpha = \beta \\ 0 \text{ für } \alpha \neq \beta \end{cases} \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

ein Produkt aus Atomkonstanten beider Atome.

Jetzt sind wir in der Lage, die Störungsrechnung durchzuführen. Wie bereits zu Anfang ausgeführt, denken wir uns die Bahnkurven der Atome, d. h. r und damit die Feldfunktionen $\mathfrak{E}_n$, als Funktion der Zeit gegeben. Damit haben wir ein Störungsproblem, das sich mit geringfügigen Modifikationen nach der Methode von Born und Jordan[1]) behandeln läßt.

Zur Vereinfachung der Schreibweise numerieren wir jetzt die Winkelvariablen beider Atome durch und schreiben für $w\tau + v\sigma$ nunmehr $u^0\varrho$. Die Energiefunktion des Systems ist nach (7)

$$H = H_0 + \lambda^3 H_3 + \lambda^4 H_4 + \cdots, \quad (14)$$

wo nach (11)

$$\left.\begin{aligned} H_3 &= T_3^{\alpha\beta}\mathfrak{E}_3^{\alpha\beta};\quad H_4 = T_4^{\alpha\beta\gamma}\mathfrak{E}_4^{\alpha\beta\gamma};\ \ldots\ H_n = T_n^{\alpha\beta\ldots\nu}\mathfrak{E}_n^{\alpha\beta\ldots\nu}; \\ T_3^{\alpha\beta} &= \sum_\varrho e^{2\pi i u^0\varrho} C_\varrho^{\alpha\beta},\quad T_4^{\alpha\beta\gamma} = \sum_\varrho e^{2\pi i u^0\varrho} D_\varrho^{\alpha\beta\gamma}, \ldots \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

gesetzt werden kann. $T_n^{\alpha\beta\ldots\nu}$ ist immer ein Tensor $n-1$ ter Stufe, und die C_ϱ, D_ϱ ... bekannte Funktionen der Wirkungsvariablen J_k^0.

Unser Ziel ist, die bei dem Vorbeifliegen auf die inneren Freiheitsgrade übertragene Energie zu berechnen. Dazu ist zuerst das mechanische Problem der Bestimmung der gestörten Momente durchzuführen. Dies geschieht in bekannter Weise durch eine geeignete Hamiltonsche Transformation der Variablen u_k^0, J_k^0 in ebenfalls kanonisch konjugierte u_k, J_k, derart, daß die neue Hamiltonsche Funktion nur von den neuen Wirkungsvariablen J_k abhängt.

[1]) ZS. f. Phys. **38**, 479, 1925.

Hierzu machen wir in bekannter Weise folgenden Ansatz:

$$\left.\begin{aligned} J_k^0 &= \frac{\partial S(J_k, u_k^0)}{\partial u_k^0}, \quad u_k = \frac{\partial S(J_k, u_k^0)}{\partial J_k}, \\ W(J_k) &= H + \frac{\partial S}{\partial t} = W_0 + \lambda^3 W_3 + \lambda^4 W_4 + \cdots, \\ S &= \sum_k u_k^0 J_k + \lambda^3 S_3 + \lambda^4 S_4 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Durch Einsetzen in (14) und Vergleichung der Potenzen von λ erhält man die Näherungsgleichungen

$$\frac{\partial S_3}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k}\frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} + H_3 = W_3, \tag{17a}$$

$$\frac{\partial S_4}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k}\frac{\partial S_4}{\partial u_k^0} + H_4 = W_4, \tag{17b}$$

$$\frac{\partial S_5}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k}\frac{\partial S_5}{\partial u_k^0} + H_5 = W_5, \tag{17c}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S_6}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k}\frac{\partial S_6}{\partial u_k^0} + \frac{1}{2}\sum_{kl}\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l}\frac{\partial S_3}{\partial u_k^0}\frac{\partial S_3}{\partial u_l^0} \\ + \sum_k \frac{\partial H_3}{\partial J_k}\frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} + H_6 = W_6, \end{aligned}\right\} \tag{17d}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S_7}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k}\frac{\partial S_7}{\partial u_k^0} + \frac{1}{2}\sum_{kl}\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l}\frac{\partial S_3}{\partial u_k^0}\frac{\partial S_4}{\partial u_l^0} \\ + \sum_k \frac{\partial H_3}{\partial J_k}\frac{\partial S_4}{\partial u_k^0} + \sum_k \frac{\partial H_4}{\partial J_k}\frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} + H_7 = W_7, \end{aligned}\right\} \tag{17e}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S_8}{\partial t} + \sum_k \frac{\partial H_0}{\partial J_k}\frac{\partial S_8}{\partial u_k^0} + \frac{1}{2}\sum_{kl}\frac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l}\left(2\frac{\partial S_3}{\partial u_k^0}\frac{\partial S_5}{\partial u_l^0} + \frac{\partial S_4}{\partial u_k^0}\frac{\partial S_4}{\partial u_l^0}\right) \\ + \sum_k \frac{\partial H_3}{\partial J_k}\frac{\partial S_5}{\partial u_k^0} + \sum_k \frac{\partial H_4}{\partial J_k}\frac{\partial S_4}{\partial u_k^0} + \sum_k \frac{\partial H_5}{\partial J_k}\frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} + H_8 = W_8, \end{aligned}\right\} \tag{17f}$$

Zur Auflösung dieser Gleichung benutzen wir die Methode von Jordan[1]). Zunächst setzen wir die W_n gleich den Mittelwerten über die u_k^0 der linken Seiten der Gleichungen (17). Damit erhalten wir z. B. aus (17a) für S_3 die Differentialgleichung

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S_3}{\partial t} + \sum_k \nu_k \frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} + \sum_\varrho e^{2\pi i u^0 \varrho} C_\varrho^{\alpha\beta} \mathfrak{E}_3^{\alpha\beta}(t) = 0, \\ \nu_k = \frac{\partial H_0}{\partial J_k}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 506, 1925.

Sie wird befriedigt durch den Ansatz

$$S_3 = -\sum_\varrho e^{2\pi i u^0 \varrho} C_\varrho^{\alpha\beta} \int_{t_0}^{t} e^{-2\pi i \nu\varrho (t-t')} C_3^{\alpha\beta}(t')\, dt', \tag{19}$$

den wir auf die Form

$$\left.\begin{aligned} S_3 &= \sum_\varrho C_\varrho^{\alpha\beta} \mathfrak{S}_3^{\varrho\alpha\beta} e^{2\pi i u^0 \varrho}, \\ \mathfrak{S}_3^{\varrho\alpha\beta} &= -\int_{t_0}^{t} e^{-2\pi i \nu\varrho (t-t')} \mathfrak{E}_3^{\alpha\beta}(t')\, dt' \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

bringen können. Analog sind S_4 und S_5 gebildet:

$$\left.\begin{aligned} S_4 &= \sum_\varrho D_\varrho^{\alpha\beta\gamma} \mathfrak{S}_4^{\varrho\alpha\beta\gamma} e^{2\pi i u^0 \varrho}, \\ \mathfrak{S}_4^{\varrho\alpha\beta\gamma} &= -\int_{t_0}^{t} e^{-2\pi i \nu\varrho (t-t')} \mathfrak{E}_4^{\alpha\beta\gamma}(t')\, dt', \\ S_5 &= \sum_\varrho E_\varrho^{\alpha\beta\gamma\delta} \mathfrak{S}_5^{\varrho\alpha\beta\gamma\delta} e^{2\pi i u^0 \varrho}, \\ \mathfrak{S}_5^{\varrho\alpha\beta\gamma\delta} &= -\int_{t_0}^{t} e^{-2\pi i \nu\varrho (t-t')} \mathfrak{E}_5^{\alpha\beta\gamma\delta}(t')\, dt'. \end{aligned}\right\} \tag{20 a}$$

Hiermit können wir auch im gestörten System die Momente $T_n^{\alpha\beta\ldots\nu}$ als Funktionen der Zeit darstellen:

$$\left.\begin{aligned} T_3^{\alpha\beta} &= T_3^{0\alpha\beta} + \lambda^3 T_3^{3\alpha\beta} + \lambda^4 T_3^{4\alpha\beta} + \cdots, \\ T_3^{3\alpha\beta} &= \sum_k \left(\frac{\partial T_3^{0\alpha\beta}}{\partial J_k} \frac{\partial S_3}{\partial u_k^0} - \frac{\partial T_3^{0\alpha\beta}}{\partial u_k^0} \frac{\partial S_3}{\partial J_k} \right), \\ T_3^{4\alpha\beta} &= \sum_k \left(\frac{\partial T_3^{0\alpha\beta}}{\partial J_k} \frac{\partial S_4}{\partial u_k^0} - \frac{\partial T_3^{0\alpha\beta}}{\partial u_k^0} \frac{\partial S_4}{\partial J_k} \right). \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Ebenso werden

$$\left.\begin{aligned} T_4^{\alpha\beta\gamma} &= T_4^{0\alpha\beta\gamma} + \lambda^3 T_4^{3\alpha\beta\gamma} + \lambda^4 T_4^{4\alpha\beta\gamma} + \cdots, \\ T_5^{\alpha\beta\gamma\delta} &= T_5^{0\alpha\beta\gamma\delta} + \lambda^3 T_5^{3\alpha\beta\gamma\delta} + \lambda^4 T_5^{4\alpha\beta\gamma\delta} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{21 a}$$

Hiermit sind wir endlich so weit, die beim Stoß auf der bestimmten Bahn übertragene Energie berechnen zu können. Die potentielle Energie der Atome aufeinander ist in jedem Augenblick, wie bereits benutzt,

$$\varphi = \lambda^3 T_3^{\alpha\beta} \mathfrak{E}_3^{\alpha\beta} + \lambda^4 T_4^{\alpha\beta\gamma} \mathfrak{E}_4^{\alpha\beta\gamma} + \cdots$$

Die übertragene Energie ist gleich der geleisteten Arbeit, also gleich dem negativen Zeitintegral über Verschiebung mal Feldstärke:

$$\left.\begin{aligned} \Delta A = E = -\int_{t_0}^{t} \Big(& \lambda^3 \mathfrak{E}_3^{\alpha\beta} \frac{d}{dt} T_3^{\alpha\beta} + \lambda^4 \mathfrak{E}_4^{\alpha\beta\gamma} \frac{d}{dt} T_4^{\alpha\beta\gamma} \\ & + \lambda^5 \mathfrak{E}_5^{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{d}{dt} T_5^{\alpha\beta\gamma\delta} + \cdots \Big) dt. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Diese Formel läßt sich übrigens auch durch Zurückgehen auf die Definition der T_n mittels der $\mathfrak{r}_k$, $\mathfrak{r}_{k'}$ direkt beweisen.

Bei einem Stoß, bei dem die Atome aus großer Entfernung kommen und dann wieder auseinanderfliegen, hat man dabei als Integrationsgrenzen $-\infty$ und $+\infty$ zu nehmen. Setzen wir jetzt in (22) die Entwicklungen (21) und (21 a) ein, so sieht man, daß im Phasenmittel die Anteile von den T_n^0 wegfallen, und bei den restlichen Gliedern stets nur die Terme übrigbleiben, in denen sich die Exponentialfunktionen herausheben.

Nach bekannten Mustern finden wir aus (21) und (20)

$$T_3^{3\,\alpha\beta} = 2\pi i \sum_{\pi\varrho} \left(C_\pi^{\gamma\delta} \mathfrak{S}_3^{\pi\gamma\delta} \pi \frac{\partial C_\varrho^{\alpha\beta}}{\partial J} - C_\varrho^{\alpha\beta} \varrho \frac{\partial}{\partial J} C_\pi^{\gamma\delta} \mathfrak{S}_3^{\pi\gamma\delta} \right) e^{2\pi i n(\pi+\varrho)}, \quad (23)$$

und damit, da im Phasenmittel nur die Glieder mit $\pi = -\varrho$ übrig bleiben,

$$\left.\begin{aligned} E &= \lambda^6 E_6 + \lambda^7 E_7 + \cdots \\ E_6 &= -\int_{t_0}^{t} 4\pi^2 \sum_\varrho \varrho \frac{\partial}{\partial J} \left\{ \left(C_\varrho^{\alpha\beta} \mathfrak{E}_3^{\alpha\beta} \right) \left(C_{-\varrho}^{\gamma\delta} \frac{d}{dt} \mathfrak{S}_3^{-\varrho\gamma\delta} \right) \right\} dt \\ &= 4\pi^2 \int_{t_0}^{t_1} \int_{t_0}^{t} \left\{ \sum_\varrho \varrho \frac{\partial}{\partial J} \Big[\nu\varrho \cdot C_\varrho^{\alpha\beta} \mathfrak{E}_3^{\alpha\gamma}(t) \cdot C_{-\varrho}^{\gamma\delta} \mathfrak{E}_3^{\gamma\delta}(t') \right. \\ &\qquad \left. \cdot e^{-2\pi i \nu\varrho(t-t')} \Big] \right\} dt'\, dt. \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Führen wir nun folgende Ausdrücke, die wieder Tensorcharakter haben, ein,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{E}_3^{\alpha\beta} e^{2\pi i\omega t} dt = \mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(\omega), \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{E}_4^{\alpha\beta\gamma} e^{2\pi i\omega t} dt = \mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(\omega), \cdots, \quad (25)$$

so wird endlich, wegen der Symmetrie des Integranden in (24),

$$E_6 = 2\pi^2 \sum_\varrho \varrho \frac{\partial}{\partial J} \left\{ (\nu\varrho) \left(C_\varrho^{\alpha\beta} \mathfrak{e}^{\alpha\beta}(-\nu\varrho) \right) \left(C_{-\varrho}^{\alpha\beta} \mathfrak{e}^{\alpha\beta}(+\nu\varrho) \right) \right\}. \quad (26)$$

$\mathfrak{e}^{\alpha\beta}(-\nu\varrho)$ ist konjugiert komplex zu $\mathfrak{e}^{\alpha\beta}(+\nu\varrho)$, ebenso wie $C^{\alpha\beta}_{-\varrho}$ zu $C^{\alpha\beta}_{\varrho}$. Genau so berechnen sich

$$\left.\begin{aligned} E_7 &= 2\pi^3 \sum_{\varrho} \varrho \frac{\partial}{\partial J} \{(\nu\varrho)\,[(D^{\alpha\beta\gamma}_{\varrho}\,\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(-))\,(C^{\delta\varepsilon}_{\varrho}\,\mathfrak{e}_3^{\delta\varepsilon}(+)) \\ &\quad + (C^{\alpha\beta}_{\varrho}\,\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(-))\,(D^{\gamma\delta\varepsilon}_{-\varrho}\,\mathfrak{e}_4^{\gamma\delta\varepsilon}(+))]\}, \\ E_8 &= 2\pi^3 \sum_{\varrho} \varrho \frac{\partial}{\partial J} \{(\nu\varrho)\,[(D^{\alpha\beta\gamma}_{\varrho}\,\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(-))\,(D^{\alpha'\beta'\gamma'}_{-\varrho}\,\mathfrak{e}_4^{\alpha'\beta'\gamma'}(+)) \\ &\quad + (C^{\alpha\beta}_{\varrho}\,\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(-))\,(E^{\alpha'\beta'\gamma'\delta'}_{-\varrho}\,\mathfrak{e}_5^{\alpha'\beta'\gamma'\delta'}(+)) \\ &\quad + (E^{\alpha\beta\gamma\delta}_{\varrho}\,\mathfrak{e}_5^{\alpha\beta\gamma\delta}(-))\,(C^{\alpha'\beta'}_{-\varrho}\,\mathfrak{e}_3^{\alpha'\beta'}(+))]\}. \end{aligned}\right\} \quad (26\,a)$$

Bei noch höheren Potenzen von λ würden noch kompliziertere Terme hinzutreten, die der dritten Näherung gewöhnlicher Störungsprobleme entsprechen. In den vorstehenden Formeln bedeutet der eine Index ϱ immer eine Kombination τ, σ (s. S. 503). $\nu\varrho$ ist also gleichbedeutend mit $\nu\tau + \nu'\sigma$, und der Operator $\varrho \frac{\partial}{\partial J}$ ist also ausführlich $\sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k} + \sum_{k'} \sigma_{k'} \frac{\partial}{\partial J_{k'}}$ zu schreiben, oder abgekürzt $\tau \frac{\partial}{\partial J} + \sigma \frac{\partial}{\partial J'}$.

Es sei hier noch besonders bemerkt, daß die Energieglieder W_3, W_4, W_5, die durch Mittelung der Störungsglieder in (17) entstehen, für uns belanglos sind, da sie nur die äußere Energie der Lage der beiden Atome zueinander darstellen, die keinen Beitrag zu den Übergangswahrscheinlichkeiten der Atomsprünge liefert. Uns interessiert ja nur die Energie der inneren Freiheitsgrade. Die gesamte Energie würde dagegen zu berücksichtigen sein, wenn man die Abstoßungskräfte der Atome aus den Atomkonstanten herleiten, also eine genaue Berechnung der Debyeschen Kräfte [1]) ausführen wollte.

Wenn wir nach der anschaulichen Bedeutung der einzelnen Ordnungen der Störungsenergie fragen, so ist leicht zu zeigen, daß das Glied sechster Ordnung die Energie des Dipolmomentes eines Atoms auf das durch ihn induzierte Moment in dem anderen darstellt, das in gleicher Frequenz und Phase als erzwungene Schwingung erzeugt wird. Eine direkte gegenseitige Einwirkung der Dipole findet nicht statt, sofern sie nicht gerade von selbst gleichphasig schwingen. Dann, also z. B. bei zwei gleichen Atomen, würde bereits eine Wechselwirkungenergie niedrigerer Ordnung auftreten, da in (22) wegen der Phasenbeziehungen sich die Anteile z. B. von $T_3^{0\alpha\beta}$ nicht wegmitteln würden. Unsere Theorie

[1]) P. Debye, Phys. ZS. **22**, 302, 1921.

gilt also zunächst nur für Zusammenstöße verschiedener Komponenten, wobei aber auch schon Atome desselben Elementes in verschiedenen Zuständen als verschieden angesehen werden können, sofern es sich nur nicht um reziproke Sprünge beider Teile handelt.

§ 3. Raummittelung der Störungsformeln. Die im vorigen Paragraphen entwickelten Formeln sind noch nicht ohne weiteres verwertbar. Wir haben dort so gerechnet, als ob wir anisotrop im Raum orientierte Atome hätten, also noch ein äußeres Kraftfeld vorhanden wäre. In Wirklichkeit sind sie jedes für sich frei im Raume beweglich. Dementsprechend hängt die übertragene Energie noch von der zufälligen relativen Orientierung der beiden Atome ab. Dies bedeutet an sich eine komplizierte Entartung, der irgendwie Rechnung zu tragen ist. Glücklicherweise brauchen wir aber offenbar nicht den Wert für einen einzelnen Elementarprozeß, sondern nur das Mittel über sehr viele. Dabei werden alle möglichen Orientierungen auftreten, und wir werden daher ein brauchbares Resultat erhalten, wenn wir über sie mitteln. Ganz korrekt ist dies Verfahren natürlich nicht, sondern man müßte eigentlich die säkularen Störungen berechnen, wie es etwa der Verfasser [1]) für die Störungen eines Atoms in einer polarisierten Lichtwelle ausgeführt hat. Dieser Weg wäre aber kaum durchführbar und würde sich auch nicht lohnen, da wir überhaupt nur näherungsweise Abschätzungen suchen.

Die Orientierungen, die hier als gleichberechtigt auftreten, erhalten wir durch die Überlegung, daß jedes Atom für sich jede Lage im Raum unabhängig von dem anderen annehmen kann. Wir müssen also auch über die Lage beider Atome unabhängig mitteln. In dem Resultat dürfen dann offenbar nicht mehr die Komponenten der Vektoren bzw. Tensoren der elektrischen Momente auftreten, sondern nur mehr drehinvariante Bildungen aus ihnen, und zwar für jedes Wechselwirkungsatom getrennt.

Für die Störungsenergie sechster Ordnung geht dies noch sehr einfach. Sie ist ausführlich geschrieben (mit $\lambda = 1$)

$$\left.\begin{aligned} F_6 = 2\pi^2 \sum_{\tau\sigma} \left(\tau \frac{\partial}{\partial J} + \sigma \frac{\partial}{\partial J'}\right) \{(\nu\tau + \nu'\sigma)\,(C^{\alpha\beta}_{\tau\sigma}\, e_3^{\alpha\beta}(-\nu\tau - \nu'\sigma))\\ (C^{\gamma\delta}_{-\tau-\sigma}\, e_3^{\gamma\delta}(+\nu\tau + \nu\sigma))\}, \\ C^{\alpha\beta}_{\tau\sigma} = -3\, A^{\alpha}_{\tau}\, B^{\beta}_{\sigma} + \delta^{\alpha\beta}\, A^{\gamma}_{\tau}\, B^{\gamma}_{\sigma} = \widetilde{C}^{\alpha\beta}_{-\tau-\sigma}. \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

[1]) L. Nordheim, ZS. f. Phys. **33**, 729, 1925.

Wir sehen, daß in jedem Gliede in E_6 ein Faktor $A_\tau^\alpha A_{-\tau}^\gamma B_\sigma^\beta B_{-\sigma}^\delta$ auftritt, der allein von der Mittelung berührt wird. Nun ist die einzige Drehinvariante eines Produktes von zwei Vektoren ihr skalares Produkt, und es ist offenbar aus Symmetriegründen

$$|\mathfrak{A}_\tau|^2 = |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau}| = |A_\tau^x|^2 + |A_\tau^y|^2 + |A_\tau^z|^2 = 3\,\overline{A_\tau^\alpha A_{-\tau}^\beta}, \quad (\alpha = \beta), \tag{28}$$

während für $\alpha \neq \beta$

$$\overline{A_\tau^\alpha A_t^\beta} = 0 \tag{28a}$$

sein muß. Da wir in dieser Weise über die $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ getrennt zu mitteln haben, bekommen wir durch einfache Ausrechnung als Endergebnis

$$\left.\begin{aligned} E_6 = 2\pi^2 \sum_{\tau\sigma} \left(\tau \frac{\partial}{\partial J} + \sigma \frac{\partial}{\partial J'}\right) \Big\{ (\nu\tau + \nu'\sigma)\,|\mathfrak{A}_\tau|^2\,|\mathfrak{B}_\sigma^2| \\ \left(\epsilon_3^{\alpha\beta}(-)\,\epsilon_3^{\alpha\beta}(+) - \frac{1}{3}\epsilon_3^{\alpha\alpha}(-)\,\epsilon_3^{\beta\beta}(+)\right)\Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Dieses Resultat ist sehr charakteristisch und befriedigend. Der ganze Ausdruck ist, wie er es als Energie sein muß, wieder skalarer Natur, und zwar gleich dem Produkt aus Invarianten aus den Atomkonstanten beider Atome A_τ^α und B_σ^α und einer ebenfalls orthogonal invarianten Bildung aus den Feldtensoren $\epsilon_3^{\alpha\beta}$. Es ist nämlich, wie verabredet, auch in (29) wieder über doppelt vorkommende Indizes zu summieren, und wir haben in den Ausdrücken $\epsilon_3^{\alpha\beta}(-)\,\epsilon_3^{\alpha\beta}(+)$ und $\epsilon_3^{\alpha\alpha}(-)\,\epsilon_3^{\beta\beta}(+)$ gerade die beiden möglichen skalaren Bildungen aus dem Produkt zweier Tensoren, nämlich 1. das eigentliche skalare Produkt und 2. die Produkte der ebenfalls invarianten „Normen", die für einen beliebigen Tensor $T^{\alpha\beta}$ gleich $T^{xx} + T^{yy} + T^{zz}$ sind.

Von den höheren Näherungen wollen wir zunächst zeigen, daß die 7. Ordnung sowie weiterhin alle übrigen ungeraden Ordnungen im Mittel verschwinden. Es treten nämlich in den Produkten $C^{\alpha\beta}\,D^{\alpha'\beta'\gamma'}$ [siehe (26a) und (13)] stets Bildungen 3. Stufe auf, wie z. B. $A_\tau^\alpha\,A_{-\tau}^{\beta\gamma}$. Diese verhalten sich wie ein Produkt aus drei verschiedenen Vektoren. Ein solches kann aber nie ein drehinvarianter Skalar sein. Drehen wir beispielsweise dies Gebilde von drei Vektoren um eine Koordinatenachse um 180°, so bedeutet dies eine Vertauschung des Vorzeichens der Komponenten nach den zwei anderen Achsenrichtungen. Es können also nur die Ausdrücke mit $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ wie z. B. $A_\tau^x\,A_{-\tau}^{yz}$ orthogonal invariant sein, da es für alle anderen Komponenten jedesmal eine Drehung gibt, bei der sie das Vorzeichen wechseln. Drehen wir ferner unser Gebilde

um 90° um die x-Achse, so geht beispielsweise $A_\tau^x A_{-\tau}^{yz}$ über in $-A_\tau^x A_{-\tau}^{zy}$. Es muß also sein

$$\overline{A_\tau^x A_{-\tau}^{yz}} = -\overline{A_\tau^x A_{-\tau}^{zy}}.$$

Nun ist aber $A_{-\tau}^{\alpha\beta}$ ein symmetrischer Tensor, d. h. $A_{-\tau}^{\alpha\beta} = A_{-\tau}^{\beta\alpha}$, wie sofort aus der Definition (1) folgt. Es ist daher auch

$$A_\tau^x A_{-\tau}^{yz} = A_\tau^x A_{-\tau}^{zy}.$$

Beide Gleichungen sind nur möglich, wenn

$$\overline{A_\tau^x A_{-\tau}^{yz}} = 0,$$

was zu beweisen war. Dasselbe gilt natürlich auch für beliebige ungerade Bildungen höherer Ordnung, die alle im Mittel verschwinden, und mit ihnen daher auch sämtliche Störungsenergien ungerader Ordnung.

Von der Störungsenergie 8. Ordnung behandeln wir nun den Teil

$$\left.\begin{aligned} E_8^1 &= 2\pi^2 \sum_{\tau\sigma}\left(\tau\frac{\partial}{\partial J} + \sigma\frac{\partial}{\partial J'}\right)\left\{(\nu\tau+\nu'\sigma)\left(D_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\gamma}\, e_4^{\alpha\beta\gamma}(-)\right)\left(D_{-\tau-\sigma}^{\alpha'\beta'\gamma'} e_4^{\alpha'\beta'\gamma'}(+)\right)\right\} \\ D_{\tau\sigma}^{\alpha\beta\gamma} &= \frac{15}{2}\left(A_\tau^\alpha B_\sigma^{\beta\gamma} - B_\sigma^\alpha A_\tau^{\beta\gamma}\right) - \frac{3}{2}\delta^{\alpha\beta}\left(A_\tau^{\delta\delta} B_\sigma^\gamma - B_\sigma^{\delta\delta} A_\tau^\gamma + 2 A_\tau^{\gamma\delta} B_\sigma^\delta - 2 B_\sigma^{\gamma\delta} A_\tau^\delta\right) \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Der zweite Teil (siehe 26a) bietet kein selbständiges Interesse, da, wie später gezeigt wird, ihm nur Korrektionen an den Wahrscheinlichkeiten entsprechen, die bereits aus den Störungen 6. Ordnung berechnet werden. In (30) können wir zunächst nach dem Vorhergehenden alle Terme weglassen, in denen Bildungen 3. Stufe vorkommen. Produkte zweier Vektoren sind nach (28) und (28a) zu behandeln. Neu treten also nur die Bildungen 4. Stufe von der Form $\mathfrak{A}_\tau^{\alpha\beta}\mathfrak{A}_{-\tau}^{\gamma\delta}$ auf. Aus Symmetriegründen folgt, daß nur nachstehende Ausdrücke zu berücksichtigen sind.

$$\left.\begin{aligned} &\overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{xx}} = \overline{A_\tau^{yy} A_{-\tau}^{yy}} = \overline{A_\tau^{zz} A_{-\tau}^{zz}}, \\ &\overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{yy}} = \overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{zz}} = \overline{A_\tau^{yy} A_{-\tau}^{zz}} = \overline{A_{-\tau}^{xx} A_\tau^{yy}} = \overline{A_{-\tau}^{xx} A_\tau^{zz}} = \overline{A_{-\tau}^{yy} A_\tau^{zz}}, \\ &\overline{A_\tau^{xy} A_{-\tau}^{xy}} = \overline{A_\tau^{xz} A_{-\tau}^{xz}} = \overline{A_\tau^{yz} A_{-\tau}^{yz}}. \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

Invarianten aus solchen Ausdrücken gibt es zwei, nämlich

$$\left.\begin{aligned} \sum_{\alpha\beta} A_\tau^{\alpha\alpha} A_{-\tau}^{\beta\beta} &= |\mathfrak{A}_\tau|^2, \\ \sum_{\alpha\beta} A_\tau^{\alpha\beta} A_{-\tau}^{\alpha\beta} &= (\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau}). \end{aligned}\right\} \quad (32)$$

Nach den Beziehungen (31) ist offenbar

$$\left.\begin{aligned} |\mathfrak{A}_\tau|^2 &= \overline{3 A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{xx}} + \overline{6 A_\tau^{xy} A_{-\tau}^{xy}}, \\ |\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau}| &= \overline{3 A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{xx}} + \overline{6 A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{yy}}. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Um alle einzelnen Mittelwerte durch die Invarianten (32) ausdrücken zu können, fehlt uns noch eine Beziehung, die nur durch Ausrechnen gefunden werden kann. Zunächst ist stets $A_\tau^{xx} = \widetilde{A_{-\tau}^{xx}}$, also $\overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{xx}} = \Re \overline{A_\tau^{xx^2}} + 3\,\overline{A_\tau^{xx^2}}$. A_τ^{xx} verhält sich gegenüber Drehungen wie ein starr verbundenes Vektorpaar $a^x b^x$. Für ein solches ist der fragliche Mittelwert $(a^x b^x)^2$ bereits von Born[1]) ausgerechnet worden, der hierfür

$$\frac{1}{15}\left\{\sum_\alpha (a^\alpha b^\alpha)^2 + 2\sum_{\alpha\beta}(a^\alpha b^\beta)^2\right\}$$

findet. Dementsprechend wird hier

$$\left.\begin{aligned} \overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{xx}} &= \tfrac{1}{15}\{|\mathfrak{A}_\tau|^2 + 2(\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau})\} \\ \text{und damit nach (33)}\quad \overline{A_\tau^{xx} A_{-\tau}^{yy}} &= \tfrac{1}{30}\{3(\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau}) - |\mathfrak{A}_\tau|^2\}, \\ \overline{A_\tau^{xy} A_{-\tau}^{xy}} &= \tfrac{1}{15}\{2|\mathfrak{A}_\tau|^2 - (\mathfrak{A}_\tau \mathfrak{A}_{-\tau})\}. \end{aligned}\right\} \qquad (34)$$

Führen wir nun in (30) unter Benutzung von (31) und (34) die Mittelung durch, so erhalten wir nach etwas mühsamer, aber elementarer Rechnung und Zusammenfassung:

$$\left.\begin{aligned} \overline{H_8^{(1)}} = 2\pi^2 \sum_{\tau,\sigma}\left(\tau\frac{\partial}{\partial J} + \sigma\frac{\partial}{\partial J'}\right)\Big\{&(v\tau + v'\sigma)\times \\ &\epsilon_4^{[\alpha\beta\gamma}(-)\,\epsilon_4^{\alpha\beta\gamma}(+)\,\tfrac{5}{4}\langle\mathfrak{A}_\tau^2(2\mathfrak{B}_\sigma^2 - \mathfrak{B}_\sigma\mathfrak{B}_{-\sigma} + \mathfrak{B}_\sigma^2(2\mathfrak{A}_\tau^2 - \mathfrak{A}_\tau\mathfrak{A}_{-\tau})\rangle \\ +\,&\epsilon_4^{\alpha\beta\beta}(-)\,\epsilon_4^{\alpha\gamma\gamma}\langle\tfrac{21}{8}(\mathfrak{A}_\tau^2\mathfrak{B}_\sigma^2 + \mathfrak{A}_\tau^2\mathfrak{B}_\sigma^2) + \tfrac{47}{8}(\mathfrak{A}_\tau^2(\mathfrak{B}_\sigma\mathfrak{B}_{-\sigma}) + \mathfrak{B}_\sigma^2(\mathfrak{A}_\tau\mathfrak{A}_{-\tau}))\rangle \\ +\,&\epsilon_4^{\alpha\beta\beta}(-)\,\epsilon_4^{\alpha\beta\beta}(+)\tfrac{5}{8}\langle\mathfrak{A}_\tau^2(3\mathfrak{B}_\sigma\mathfrak{B}_{-\sigma} - \mathfrak{B}_\sigma^2) + \mathfrak{B}_\sigma^2(3\mathfrak{A}_\tau\mathfrak{A}_{-\tau} - \mathfrak{A}_\tau^2)\rangle \\ +\,&\epsilon_4^{\alpha\alpha\alpha}(-)\,\epsilon_4^{\alpha\beta\beta}(+)\,\tfrac{1}{2}\langle\mathfrak{A}_\tau^2(3\mathfrak{B}_\sigma\mathfrak{B}_{-\sigma} - \mathfrak{B}_\sigma^2) + \mathfrak{B}_\sigma^2(3\mathfrak{A}_\tau\mathfrak{A}_{-\tau} - \mathfrak{A}_\tau^2)\rangle]\Big\}. \end{aligned}\right\} \qquad (35)$$

Hiermit ist auch E_8^1 auf die Form von Produkten von den Atomkonstanten mit drehinvarianten Bildungen aus den Feldtensoren $\epsilon_4^{\alpha\beta\gamma}$ gebracht. Zum Unterschied gegen E_6 ist nur jede der möglichen Invarianten, die durch Verjüngung aus dem Gesamttensor 6. Stufe $\epsilon_4^{\alpha\beta\gamma}(+)\,\epsilon_4^{\alpha'\beta'\gamma'}(-)$ entstehen können, mit einem anderen Faktor multipliziert.

Wir haben hier unserer Rechnung der Einfachheit halber einkernige Atome zugrunde gelegt. Es ist jedoch diese Voraussetzung offenbar unwesentlich, und es müssen auch im allgemeinen Falle mehratomiger Moleküle ganz analoge Formeln herauskommen, nur daß eben die elektrischen Momente der ganzen Systeme einzuführen sind.

§ 4. Korrespondenzmäßige Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten. Das Endresultat der vorigen Paragraphen läßt

[1]) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 243, 1917.

sich folgendermaßen zusammenfassen [siehe (29) und (35)]. Die während eines Stoßes übertragene Energie läßt sich in der Differentialform

$$E = \sum_n \sum_{\tau\sigma} \sum_{kk'} \left(\tau_k \frac{\partial}{\partial J_k} + \sigma_k \frac{\partial}{\partial J_{k'}} \right) \left\{ (\nu\tau + \nu'\sigma)\, \Gamma_\tau^n \Gamma_\sigma^n\, G_{\tau\sigma}^n \right\} \quad (36)$$

darstellen. Hierin bedeuten die Γ_τ^n bzw. Γ_σ^n Atomkonstante, die eng mit den Amplituden der freien Dipol- und höheren Schwingungen im einzelnen Atom zusammenhängen [1]), während die $G_{\tau\sigma}^n$ nur von der Form der Stoßbahn und der entsprechenden Frequenz $\nu\tau + \nu'\sigma$ abhängen. Die Summe nach n bedeudet dabei eine Reihenentwicklung, die wir bis zur 8. Ordnung durchgeführt haben, wobei in den höheren Gliedern jeweils höhere Momente auftreten.

Die G^n werden natürlich Funktionen folgender Parameter sein: 1. der Summe der Atomradien σ, d. h. der kleinsten Entfernung, auf die sich die Atome nahekommen können, 2. der Relativgeschwindigkeit v im Unendlichen, 3. eines Stoßparameters p, der angibt, wie nahe sich die Atomzentren kommen würden, wenn sie ohne Störung auch bei gegenseitiger Durchdringung ihre geradlinige Ausgangsbahn fortsetzen würden.

Formel (36) läßt nun eine einfache korrespondenzmäßige Umdeutung zu. Nach der Quantentheorie kann sich der innere Zustand eines Atoms nur sprunghaft ändern. Es sind nur die diskreten stationären Zustände der Atome möglich. An Stelle der klassischen kontinuierlichen Energieaufnahme haben wir daher eine diskontinuierliche in einzelnen Sprüngen, für die gewisse Übergangswahrscheinlichkeiten bestehen. Es müssen dann zwischen beiden korrespondenzmäßige Beziehungen vorhanden sein, d. h. näherungsweise, für große Quantenzahlen sogar exakt, Übereinstimmung zwischen der klassischen und quantentheoretischen Rechnung herrschen. Dabei entspricht jedem Summenglied in der klassischen Formel (36) mit dem Faktor $\nu\tau + \nu'\sigma$ ein Quantensprung, bei dem sich die Quantenzahlen des ersten Atoms um τ_k, die des zweiten um $\sigma_{k'}$ ändern. Die dabei übertragene Energie ist in leicht verständlicher Schreibweise gleich

$$h\,[\nu\,(n, n+\tau) + \nu'\,(m, m+\sigma)] = h\,\nu_{\tau\sigma}^{+}.$$

Dabei sind sowohl Sprünge nach oben wie nach unten möglich. Bezeichnen wir nun die Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Prozeß mit $\Phi_{\sigma\tau}^{+}(m\,n)$ und die des Sprunges $n \to n - \tau$, $m \to m - \sigma$ mit $\Phi_{\tau\sigma}^{-}(m, n)$,

[1]) Für E_6 werden sie einfach nach (29) gleich den Amplituden der entsprechenden Partialschwingungen, für höhere Ordnungen setzen sie sich in etwas komplizierterer Weise aus ihnen zusammen.

so ist die quantenmäßig übertragene Energie für eine große Zahl N von Atomen, die denselben Stoß erleiden:

$$NE = Nh \sum_{\tau\sigma} [\nu(m,n)^{+}_{\tau\sigma} \Phi^{+}(m,n)_{\tau\sigma} - \nu(m,n)^{-}_{\tau\sigma} \Phi^{-}(m,n)_{\tau\sigma}]. \quad (37)$$

Es muß nun offenbar dem Differentialoperator

$$\sum_{kk'} \left(\tau_k \frac{\partial}{\partial J_k} + \sigma_{k'} \frac{\partial}{\partial J_{k'}} \right) F(J_k, J_{k'}),$$

der Differenzenquotient

$$\frac{F^{+}(m,n) - F^{-}(m,n)}{h}$$

entsprechen[1]), und wir sehen, daß wir zwischen (36) und (37) volle Korrespondenz bekommen, wenn wir

$$\Phi^{\pm}_{\tau\sigma}(m\,n) = \frac{1}{h^2} \sum_{n} (\Gamma^{n}_{\tau}\, \Gamma^{n}_{\sigma}\, G^{n}_{\tau\sigma})^{\pm} \quad (38)$$

setzen. Hier sind nur rechts an Stelle der klassischen Größen die entsprechenden Quantengrößen zu setzen. Demnach hat man die $\Gamma_\tau \Gamma_\sigma$ nicht mehr aus den klassischen Amplituden, sondern aus den quantentheoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten der Sprünge der einzelnen Atome für sich abzuleiten, und auch $G^{n}_{\tau\sigma}$ wird natürlich als ein Mittelwert über Anfangs- und Endbahn nach klassischer Rechnung zu nehmen sein. Auf letzteren Punkt wird später noch zurückzukommen sein.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß auch τ oder σ negativ werden kann. Dann wird ein Atom angeregt, während das andere in einen tieferen Zustand übergeht. Wir bezeichnen als einen Stoß erster Art einen solchen, bei dem in dem Ganzen Energie durch die Atome aufgenommen wird, und kennzeichnen ihn durch ein + als Index. Wenn τ und σ negativ werden, oder nur eines, dessen Energie jedoch überwiegt, so haben wir einen Stoß zweiter Art, der durch ein — gekennzeichnet wird.

Mit Formel (38) ist unsere Aufgabe im Prinzip gelöst, da sich jetzt die Übergangswahrscheinlichkeit beim Stoß aus den Übergangswahrscheinlichkeiten der Einzelatome und der Form der Bahnkurve abschätzen lassen. Es ist natürlich nicht zu erwarten, daß diese Abschätzung zu genauen quantitativen Resultaten führen wird, wie man schon aus

[1]) Vgl. hierzu insbesondere Born und Jordan, l. c. § 8 und 9. Daß wir hier keinen adiabatischen Anteil abzuziehen haben, liegt daran, daß wir die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit für eine Bahn berechnen, die sich nach beiden Seiten ins Unendliche erstreckt, wo keine Wechselwirkung mehr besteht. Von Einfangungsvorgängen, die sich nicht so einfach mechanisch erfassen lassen, sehen wir also ab.

folgender Überlegung sieht. Ein Übergang der klassischen und quantentheoretischen Betrachtungsweise ineinander, d. h. genaue Resultate bei klassischer Rechnung, ist nur dann vorhanden, wenn tatsächlich Differenzenquotient und Differentialquotient nicht sehr voneinander abweichen. Dem würde hier entsprechen, daß die Energie eines Quantensprunges klein wäre gegenüber der kinetischen Energie der Atome, wie es z. B. bei der Bremsung von α-Strahlen der Fall ist. Bei den Stoßvorgängen interessieren aber gerade die Fälle, bei denen die kinetische Energie von derselben Größenordnung ist wie die Sprungenergie. Die Übereinstimmung, die wir hier erwarten können, wird also sicher nicht so gut sein, wie etwa bei der Bohrschen Theorie der Bremsung der α-Strahlen. Dennoch ist wohl immer noch eine weitgehende qualitative Übereinstimmung durchaus zu erhoffen, da einerseits nach (38) bereits quantentheoretische Größen, nämlich die Übergangswahrscheinlichkeiten in unsere Formeln einzusetzen sind, und auch über die aus der Form der Bahn zu berechnenden Größen G^n eine Reihe wichtiger Aussagen gemacht werden kann.

Auch ohne Eingehen hierauf läßt sich schon Einiges mit unseren bisherigen Überlegungen erklären. Wir haben in (38) bereits die Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit beim Stoß von den Übergangswahrscheinlichkeiten der Einzelatome. Beide sind einander direkt proportional. Sind also die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten groß bzw. klein, so ist dasselbe auch bei den Sprung-Übergangswahrscheinlichkeiten der Fall.

Eine weitere interessante Anwendung erhalten wir, wenn wir einseitige Anregung bzw. Auslöschung in Betracht ziehen, d. h. solche Fälle, bei denen nur ein Atom beim Stoß einen Quantensprung ausführt. Diesen Prozessen korrespondieren Terme in (36), in denen entweder die τ_k oder die $\sigma_{k'}$ alle verschwinden, und dem entsprechen, wie aus (29) bzw. (35) ersichtlich ist, als Atomkonstanten nicht Übergangswahrscheinlichkeiten, sondern die Mittelwerte der elektrischen Dipol- bzw. Quadrupolmomente, z. B. für die 6. Ordnung $|\mathfrak{A}_0|^2$ oder für die 8. Ordnung $(\mathfrak{A}_0 \mathfrak{A}_0)$ usw. Verschwindet nun so ein Mittelwert, so verschwindet auch die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit. Nun haben die wenigsten Atome ein von Null verschiedenes mittleres Dipolmoment, was sich z. B. aus dem Fehlen eines linearen Starkeffektes zeigt. Wenn wir nun annehmen, daß ein mittleres Quadrupolmoment vorhanden sei, so entsprechen Prozessen, bei denen beide Konstituenten springen, also z. B. der sensibilisierten Fluoreszenz, bereits Glieder 6. Ordnung, den einseitigen Pro-

zessen aber erst solche 8. Ordnung, und wenn auch die mittleren Quadrupole verschwinden, erst eine noch höhere Ordnung. Es ist also ohne weiteres klar, daß die Wahrscheinlichkeit für letztere eine viel kleinere sein wird. Besonders tritt dies bei Edelgasen in Erscheinung, die ja einen sehr symmetrischen Bau haben, und bei denen daher die Momente bis zu ziemlich hoher Ordnung verschwinden werden. Dies Resultat entspricht völlig den Versuchen von Stuart[1]), Mannkopff[2]) u. a.

Über metastabile Zustände läßt sich ebenfalls schon hier sagen, daß den verbotenen Übergängen im allgemeinen eine kleinere Übergangswahrscheinlichkeit zukommen wird, da sie ebenfalls nur durch höhere Momente induziert werden können. Für den Elektronenstoß ist dies experimentell bestätigt, während für Atomstöße die gegenwärtigen Versuche noch nicht eine Prüfung gestatten.

Um den Charakter unserer Theorie deutlich zu machen, ist vielleicht noch folgende Bemerkung nützlich. Es werden primär nicht die Sprünge der Bahnen der Atome berechnet, sondern die der Elektronen in den Atomen. Mit diesen ist nach dem Energiesatz der Sprung der Bahn gekoppelt, der so sekundär als Korrolar folgt. Das Problem ist also viel einfacher als z. B. das der Ablenkung von Elektronen durch Atome, wo die Bahn gesucht werden soll.

§ 5. Beziehungen zur Thermodynamik. Bevor wir die zahlenmäßige Auswertung unserer Formeln vornehmen, haben wir zu prüfen, ob unsere Übergangswahrscheinlichkeiten den Forderungen der Thermodynamik Genüge leisten. Ebenso wie in der Theorie der Strahlung stellt auch hier die Thermodynamik eine Forderung an die Übergangswahrscheinlichkeiten bei inversen Prozessen, der eine jede Theorie a priori Genüge leisten muß. Diese Forderung besagt, daß durch die betrachteten Prozesse das thermodynamische Gleichgewicht nicht gestört werden darf, d. h. es soll auch bei Mitwirkung der Stoßprozesse das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz für die Translationsgeschwindigkeiten der Moleküle, wie auch für die Häufigkeit der verschiedenen Anregungszustände der Atome erhalten bleiben. Auf die Notwendigkeit dieser Betrachtungen und die wichtigsten Folgerungen aus ihnen haben zuerst Klein und Rosseland[3]) hingewiesen, während

---

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.
[2]) Ebenda **36**, 315, 1926.
[3]) Klein und Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921.

sie Fowler[1]) dann mathematisch präzisiert hat. Wir schließen uns hier wesentlich an letzteren an.

Wir wählen die Verhältnisse möglichst einfach und doch allgemein. Es seien zwei Atomsorten vorhanden, von denen jede zwei verschieden stationäre Zustände möge annehmen können.

Die Energiedifferenz der zwei Zustände für die Atome der einen Sorte sei ΔE_1, für die der zweiten $-\Delta E_2$, die Änderung der Quantenzahlen sei τ bzw. σ ($\sigma < 0$). Ferner sei $\Delta E_{12} = \Delta E_1 - \Delta E_2 > 0$ (siehe Fig. 2 mit dem Termschema).

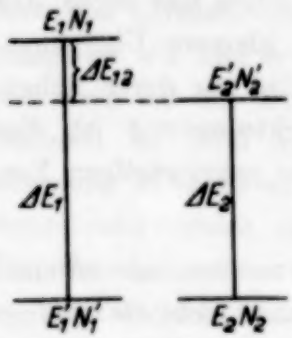


Fig. 2.

Die Anzahl der Atome in den betreffenden Zuständen in der Volumeneinheit sei bezüglich N_1, N_1', N_2, N_2'. Dann gelten im thermischen Gleichgewicht die Beziehungen

$$\frac{N_1'}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}}, \qquad \frac{N_2}{N_2'} = e^{-\frac{\Delta E_2}{kT}}. \tag{39}$$

Die möglichen Stöße zwischen irgend zwei der vier Konstituenten unseres Gemisches hängen, wie schon im vorigen Paragraphen erwähnt, von zwei Parametern ab, nämlich 1. von der kinetischen Relativenergie der beiden stoßenden Atome und 2. von dem Stoßparameter p, der die Exzentrizität des Stoßes angibt.

Nach der kinetischen Gastheorie[2]) ist nun die Anzahl der Stöße in der Zeiteinheit mit dem Stoßparameter zwischen p und $p + dp$ und der Relativgeschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ beim thermischen Gleichgewicht, d. h. unter Voraussetzung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes für beide Atomsorten,

$$Z(n, v)\, dv\, dp = 8\pi^2 p N_1 N_2 \left(\frac{m_1 m_2 v^2}{2\pi k T (m_1 + m_2)}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_1 m_2 v^2}{2kT(m_1+m_2)}} dv\, dp. \tag{40}$$

Die Relativenergie bei einem solchen Stoß ist bekanntlich

$$E = \frac{m_1 m_2 v^2}{2(m_1 + m_2)}.$$

Es ist also

$$dv = \left(2E \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)^{1/2} dE$$

---

[1]) R. H. Fowler, Phil. Mag. **47**, 265, 1924.

[2]) Siehe z. B. Fowler, l. c.

und damit die Zahl der Stöße zwischen E und $E + dE$

$$Z(p, E)\,dE\,dp = 2\pi^2 p N_1 N_2 \cdot E \cdot \left(\frac{1}{\pi k T}\right)^{3/2} \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)^{1/2} e^{-\frac{E}{kT}} dE\,dp. \quad (41)$$

Die Zahl der p-Stöße gleicher Relativgeschwindigkeit ist also direkt p proportional.

Wir betrachten nun folgende zwei zueinander inverse Prozesse (siehe wieder die Fig. 2).

1. Stoß erster Art: Relativenergie $E + \Delta E_{12}$, Parameter p. Die Wahrscheinlichkeit eines Quantensprunges $E_1' \to E$; $E_2' \to E_2$ sei gleich $\Phi^+_{\tau\sigma}(E + \Delta E_{12}, p)$.

2. Stoß zweiter Art: Relativenergie E, Parameter p. Die Wahrscheinlichkeit eines Quantensprunges $E_1 \to E_1'$; $E_2 \to E_2'$ sei gleich $\Phi^-_{\tau\sigma}(E, p)$.

Die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten $\Phi^{\pm}_{\tau\sigma}$ sind nun noch nicht praktisch gewählt. Wir führen statt ihrer die von p unabhängigen Größen

$$\left.\begin{aligned} S^+_{\tau\sigma}(E) &= 2\pi \int_0^\infty p\,\Phi^+_{\tau\sigma}(E, p)\,dp, \\ S^-_{\tau\sigma}(E) &= 2\pi \int_0^\infty p\,\Phi^-_{\tau\sigma}(E, p)\,dp \end{aligned}\right| \quad (42)$$

ein. Sie bedeuten die „mittleren Stoßflächen", wenn wir die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges bei einem direkten Stoß gleich 1 und sonst gleich 0 nehmen. Offenbar sind nur die Größen (42) und nicht die $\Phi^{\pm}_{\tau\sigma}$ selbst überhaupt beobachtbar.

Durch die Stöße erster Art werden die gestrichenen Moleküle aus dem Intervall $E + \Delta E_{12}$ bis $E + \Delta E_{12} + dE$ in ungestrichene Moleküle des Intervalls E bis $E + dE$ übergeführt, durch die Stöße zweiter Art umgekehrt. Im thermischen Gleichgewicht müssen nun sowohl die Atomzahlen in den einzelnen Zuständen als auch die Zahlen der Atompaare gleicher Relativgeschwindigkeit erhalten bleiben. Die ist gewährleistet, wenn die inversen Prozesse sich kompensieren, also die Beziehung

$$\int_0^\infty Z(E, p)\,\Phi^-_{\tau\sigma}(E, p)\,dp = \int_0^\infty Z'(E + \Delta E_{12}, p)\,\Phi^+_{\tau\sigma}(E + \Delta E_{12}, p)\,dp \quad (43)$$

gilt. Daraus ergibt sich mit Hilfe von (41) und (42)

$$N_1 N_2 E e^{-\frac{E}{kT}} S^-_{\tau\sigma}(E)\, dE = N_1' N_2' (E + \Delta E_{12}) e^{-\frac{E+\Delta E_{12}}{kT}} S^+_{\tau\sigma}(E + \Delta E_{12}) dE,$$

wegen (39) wird dies einfach

$$E S^-_{\tau\sigma}(E) = (E + \Delta E_{12}) S^+_{\tau\sigma}(E + \Delta E_{12}). \tag{44}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten inverser Prozesse müssen sich also umgekehrt proportional verhalten wie die Relativenergien vor dem Stoß.

Diese Bedingung ist jedenfalls hinreichend für das thermische Gleichgewicht. Es sei noch bemerkt, daß (44) dem Wesen nach mit der Bedingung von Klein und Rosseland übereinstimmt, die nur Wahrscheinlichkeitskoeffizienten einführen, die nicht eine so unmittelbare physikalische Bedeutung besitzen (siehe Fowler, l. c.).

Die Übertragung auf Fälle, bei denen jedes Atom mehrere stationäre Zustände annehmen kann, ist ohne weiteres klar. Es muß dann (44) für jedes Paar von Termen bestehen. Ebenfalls ist natürlich die Voraussetzung unwesentlich, daß ein Atom nach oben und das andere nach unten springen soll.

Wir haben jetzt zu prüfen, ob unsere Übergangswahrscheinlichkeiten (38) der Forderung (44) genügen. Zunächst wissen wir aus der Theorie der Strahlung, daß die Wahrscheinlichkeiten entgegengesetzter Sprünge für ein einzelnes Atom einander gleich sind, und demnach in (38) auch $\Gamma_\tau(n)\Gamma_\sigma(m) = \Gamma_{-\tau}(n+\tau)\Gamma_{-\sigma}(m+\sigma)$ ist. Die Abhängigkeit von E steckt nur in den Größen G^n, die allein von der Stoßbahn abhängen. Die Gültigkeit unserer Beziehungen läßt sich daher nur erweisen, wenn wir über letztere nähere Aussagen haben. Wir werden im nächsten Paragraphen sehen, daß alle G_n von der Form

$$G^n_{\tau\sigma} = \frac{1}{v^2 \sigma^{2(n-1)}} F^n_{\tau\sigma} \tag{45}$$

sind[1]), wo die $F^n_{\tau\sigma}$ nunmehr dimensionslos sind. Wir haben in der klassischen Mechanik also tatsächlich die Proportionalität mit $1/E$, und es ist nur eine Frage der sinngemäßen Anwendung des Korrespondenzprinzips, dies auch für die Quantentheorie zu erreichen. (44) gibt also eine Ein-

[1]) Dies ist übrigens auch aus Dimensionsbetrachtungen ersichtlich. Nach Definition ist die Dimension von $[\Gamma_\tau \Gamma_\sigma] = [e^4 l^{2(n-1)}]$, und da Φ dimensionslos sein muß, so ist auch G^n von der Dimension

$$\left[\frac{l^2}{l^{2n}}\right] = \left[\frac{1}{v^2 \sigma^{2(n-1)}}\right].$$

schränkung für die Möglichkeiten, von den klassischen Größen zu den korrespondierenden quantentheoretischen überzugehen, die natürlich sehr erwünscht ist.

§ 6. Numerische Abschätzung der Übergangswahrscheinlichkeiten. Wir kommen jetzt zu der tatsächlichen Anwendung unserer Theorie, für die die Funktionen G wirklich zu berechnen sind. Sind x_1, y_1, z_1 die Koordinaten des ersten Atoms, x_2, y_2, z_2 die des zweiten Atoms, und $r = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$, so ist

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{e}_3^{xy}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(x_1 - x_2)(y_1 - y_2)}{r^5} e^{2\pi i \omega t} dt, \\ \mathfrak{e}_4^{xyz}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(x_1 - x_2)(y_1 - y_2)(z_1 - z_2)}{r^7} e^{2\pi i \omega t} dt, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

analog für die anderen Komponenten. Diese Größen haben Tensorcharakter. Berechnet werden sollen die aus ihnen gebildeten Invarianten

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(-\omega)\,\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(+\omega); \quad \mathfrak{e}_3^{\alpha\alpha}(-\omega)\,\mathfrak{e}_3^{\beta\beta}(+\omega); \\ &\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(-\omega)\,\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(+\omega); \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Es ist jetzt zu entscheiden, was für Bahnen der Berechnung zugrunde zu legen sind. Wie in § 2 betont, kommt hierauf für die praktische Anwendung der Theorie alles an.

Findet kein Quantenübergang statt, so haben wir einen einfachen elastischen Zusammenstoß, wie er in der Gastheorie betrachtet wird. Die Kräfte, die die Abstoßung bewirken, sind nun nicht elastischer Natur, sondern kompliziert elektrodynamisch. Wir wissen aber jedenfalls, wie auch aus den Rechnungen des § 2 und auch unseren sonstigen Erfahrungen geschlossen werden kann, daß sie mit einer ziemlich hohen negativen Potenz des Abstandes gehen, daß also die elastische Stoßbahn eine recht gute Näherung gibt.

Überlegen wir jetzt, wie die gewöhnlichen Übergangswahrscheinlichkeiten für spontane Sprünge der Atome korrespondenzmäßig abgeschätzt werden. Man berechnet auch hier die Ausstrahlung für eine stationäre Bahn ohne Strahlung und setzt dann die Übergangswahrscheinlichkeit einem Mittelwert aus Anfangs- und Endbahn gleich, wobei allerdings über die Art der Mittelung nichts ausgesagt werden kann. Analog ist

wohl auch in unserem Falle zu verfahren. An Stelle, wie es vielleicht korrekter wäre, eine Bahn mit abnehmender kinetischer Energie zu nehmen, benutzen wir einen Mittelwert zwischen Anfangs- und Endbahn, die beide als kinetische Stoßbahnen angesetzt werden sollen. Dabei ist noch die thermodynamische Bestimmung (44) zu beachten, die eine Einschränkung für die Arten der Mittelbildung mit sich bringt. Wir erfüllen sie, indem wir in (45) und den späteren entsprechenden Formeln den Faktor $\frac{1}{v^2}$ abspalten, und für den Rest das arithmetische Mittel von Anfangs- und Endbahn nehmen. Man muß also beiden Bahnen ein verschiedenes Gewicht erteilen. Diese Art des Vorgehens ist nach dem Gesagten ziemlich erzwungen.

Noch eine weitere Bemerkung läßt sich aus allgemeinen Erwägungen machen. Reicht bei einem Stoß erster Art die kinetische Energie für die Anregung nicht aus, so ist die Übergangswahrscheinlichkeit und damit auch der Anregungsquerschnitt S^+_{ro} [siehe (42)] natürlich gleich Null. Es ist dann eben keine reelle Endbahn möglich und daher auch nicht die Mittelbildung. Das Verschwinden der Übergangswahrscheinlichkeit fügt sich so in ungezwungener Weise in unsere Theorie ein.

Um den Stoß in geeigneter Weise zu beschreiben, legen wir ein Koordinatensystem zugrunde, dessen Anfangspunkt in den gemeinsamen Schwerpunkt der beiden stoßenden Atome fällt, ferner falle die x-Achse mit der Zentrilinie zusammen, und die x, y-Ebene mit der Bahnebene. Damit ist keine Einschränkung der Allgemeinheit verbunden, da wir wegen der orthogonalen Invarianz der gesuchten Ausdrücke ein beliebiges Galileisches Bezugssystem zur Berechnung benutzen können. Der Zusammenstoß erfolge zur Zeit $t = 0$. Dann ist der ganze Verlauf symmetrisch zum Stoß. Sei σ die Summe der Radien der Atome, und seien die Koordinaten der Atome vor dem Stoß ($t < 0$)

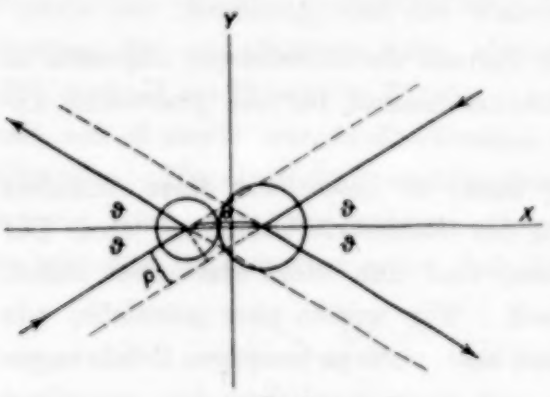


Fig. 3.

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= -\frac{\sigma m_2}{m_1 + m_2} + u_1 t, \quad & x_2 &= +\frac{\sigma m_1}{m_1 + m_2} + u_2 t, \\ y_1 &= w_1 t, & y_2 &= w_2 t, \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

so erhalten wir in unserem Koordinatensystem nach den Stoßgesetzen nach dem Stoß ($t > 0$)

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= -\frac{\sigma m_2}{m_1+m_2} - u_1 t, \quad & x_2 &= +\frac{\sigma m_1}{m_1+m_2} - u_2 t, \\ y_1 &= w_1 t, & y_2 &= w_2 t. \end{aligned}\right\} \tag{48a}$$

Also für die Relativkoordinaten der beiden Atome

$$\left.\begin{aligned} x &= x_2 - x_1 = \sigma \pm (u_2 - u_1) t = \sigma \pm u t \quad \text{für} \quad t \gtrless 0, \\ y &= y_2 - y_1 = (w_2 - w_1) t \qquad\qquad \text{für bel. } t. \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

Wir führen noch den Stoßparameter p ein, der den kürzesten Abstand der Mittelpunkte der Atome bedeutet, falls sie, ohne sich zu beeinflussen, geradlinig durcheinander durchfliegen würden. Dann ist, wie aus der Fig. 3 ersichtlich, der Ablenkungswinkel ϑ durch

$$\sin \vartheta = \frac{p}{\sigma} \quad (\text{für } p \leqq \sigma)$$

bestimmt. Nennen wir die totale Relativgeschwindigkeit

$$\sqrt{u^2 + w^2} = v,$$

so ist

$$u = v \cos \vartheta = v \sqrt{1 - \frac{p^2}{\sigma^2}},$$

und der Abstand

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

als Funktion der Zeit

$$r = \sqrt{\sigma^2 \pm 2 \sqrt{\sigma^2 - p^2}\, v t + v^2 t^2}, \quad t \lesseqgtr 0. \tag{50}$$

Wir setzen jetzt (49) und (50) in die Invarianten (47) ein. Beachten wir, daß in unserem speziellen Koordinatensystem stets $z = 0$ ist, und daß x und r gerade, y dagegen ungerade Funktionen von t sind, und drücken wir die Exponentialfunktionen durch sin und cos aus, so wird

$$\left.\begin{aligned} |\mathfrak{e}_3^{\alpha\alpha}|^2 &= \mathfrak{e}_3^{\alpha\alpha}(-\omega)\,\mathfrak{e}_3^{\beta\beta}(+\omega) = 4\left[\int_0^\infty \frac{\cos 2\pi\omega t}{r^3}\,dt\right]^2, \\ |\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}|^2 &= \mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(-\omega)\,\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}(+\omega) = 4\left[\int_0^\infty \frac{x^2 \cos 2\pi\omega t}{r^5}\,dt\right]^2 \\ &\quad + 4\left[\int_0^\infty \frac{y^2 \cos 2\pi\omega t}{r^5}\,dt\right]^2 + 8\left[\int_0^\infty \frac{x y \sin 2\pi\omega t}{r^5}\,dt\right]^2 \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

und beispielsweise von den höheren Feldfunktionen

$$\left.\begin{aligned} |\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}|^2 = \mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(-\omega)\,\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}(+\omega) = 4\Big[\int_0^\infty \frac{x^3\cos 2\pi\omega t}{r^7}\,dt\Big]^2 \\ + 12\Big[\int_0^\infty \frac{x^2 y\sin 2\pi\omega t}{r^7}\,dt\Big]^2 + 12\Big[\int_0^\infty \frac{x y^2\cos 2\pi\omega t}{r^7}\,dt\Big]^2 \\ + 4\Big[\int_0^\infty \frac{y^3\sin 2\pi\omega t}{r^7}\,dt\Big]^2. \end{aligned}\right\} \quad (52)$$

Ähnlich ließen sich alle übrigen darstellen.

Diese Ausdrücke allgemein zu berechnen, wäre eine ziemlich hoffnungslose Aufgabe, aber sie ist glücklicherweise auch nicht nötig. Physikalisch beobachtbar sind, wie gesagt, nicht die Übergangswahrscheinlichkeiten $\Phi_{\tau\sigma}$ selber, sondern nur die mittleren Stoßflächen $S_{\tau\sigma}$. Es wären also die Integrale

$$2\pi\int_0^\infty p\,|\mathfrak{e}_n|^2\,dp$$

zu berechnen. Auch diese sind nicht auf einfache Weise streng auswertbar. Große Genauigkeit ist aber der Natur unserer ganzen Theorie nach zwecklos, und es genügt daher eine näherungsweise Berechnung. Eine solche wird man erhalten, wenn man für $p \leqq \frac{\sigma}{2}$ für die $\mathfrak{e}_n$ den Wert für zentrale Stöße (d. h. $p = 0$), und für $\frac{\sigma}{2} < p \leqq \sigma$ den Wert für tangentiale Stöße (d. h. $p = \sigma$) nimmt[1]). Dazu ist dann noch das Vorbeifliegen im größeren Abstand zu berücksichtigen.

Wir setzen demnach

$$2\pi\int_0^\infty p\,|\mathfrak{e}_n|^2\,dp = 2\pi\frac{\sigma^2}{8}\,|\mathfrak{e}_n|^2_{\text{zent}} + 2\pi\cdot\frac{3\sigma^2}{8}\,|\mathfrak{e}_n|^2_{\text{tang}} + 2\pi\int_\sigma^\infty p\,|\mathfrak{e}_n|^2\,dp. \quad (53)$$

Es genügt demnach, die beiden Grenzfälle des zentralen und des tangentialen Stoßes zu behandeln, da für das Vorbeifliegen in größerem Abstand offenbar dieselben Formeln wie für den letzteren gelten. Diese

[1]) Nach dem zweiten Mittelwertsatz der Integralrechnung gibt es einen Zwischenwert $0 \leqq p \leqq \sigma$, für den diese Trennung sogar genau richtig wäre. Indem wir speziell für ihn $\frac{\sigma}{2}$ nehmen, begehen wir natürlich einen kleinen Fehler, der aber an dem Charakter des Verlaufs von $S_{\tau\sigma}$ nichts Wesentliches ändern kann.

Spezialfälle liefern auch alles Wesentliche, falls man die Größe der Übergangswahrscheinlichkeit für einen einzelnen Stoß wissen will.

Wir erledigen zunächst den zentralen Stoß. Es wird dann $p = 0$, und nach (49) und (50)

$$r = x = \sigma \pm v t, \quad y = 0,$$

und daher nach (51)

$$|\mathfrak{e}_3^{\alpha\alpha}|_z^2 = |\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}|_z^2 = 4\left[\int_0^\infty \frac{\cos 2\pi\omega t}{(\sigma + v t)^3}\, dt\right]^2. \tag{54}$$

Ebenso einfach werden alle höheren Feldfunktionen, nämlich allgemein wegen $y = 0$,

$$|\mathfrak{e}_n|_z^2 = 4\left[\int_0^\infty \frac{\cos 2\pi\omega t}{(\sigma + v t)^n}\right]^2 dt. \tag{54a}$$

Diese Integrale lassen sich auf Integralsinus und Integralkosinus zurückführen [1]). Wir führen den dimensionslosen Parameter

$$a = \frac{2\pi\omega\sigma}{v} \tag{55}$$

ein, und erhalten nacheinander

$$\int_0^\infty \frac{\cos 2\pi\omega t}{(\sigma + v t)^2}\, dt = \frac{1}{v\sigma^{n-1}} \int_0^\infty \frac{\cos a x}{(1+x)^n}\, dx,$$

$$\int_0^\infty \frac{\cos a x}{(1+x)^n}\, dx = \cos a \int_1^\infty \frac{\cos a y}{y^n}\, dy + \sin a \int_0^\infty \frac{\sin a y}{y^n}\, dy$$

$$= a^{n-1} \cos a \int_a^\infty \frac{\cos z}{z^n}\, dz + a^{n-1} \sin a \int_a^\infty \frac{\sin z}{z^n}\, dz.$$

Durch partielle Integration erhält man die Rekursionsformeln

$$\int_a^\infty \frac{\cos z}{z^n}\, dz = \frac{1}{n-1}\left(\frac{\cos a}{a^{n-1}} - \int_a^\infty \frac{\sin z}{z^{n-1}}\, dz\right),$$

$$\int_a^\infty \frac{\sin z}{z^n}\, dz = \frac{1}{n-1}\left(\frac{\sin a}{a^{n-1}} + \int_a^\infty \frac{\cos z}{z^{n-1}}\, dz\right).$$

Setzen wir noch (siehe Jahnke-Emde, S. 19)

$$\int_a^\infty \frac{\cos z}{z}\, dz = -C_i(a), \qquad \int_a^\infty \frac{\sin z}{z}\, dz = \frac{\pi}{2} - S_i(a),$$

[1]) Tafeln bei E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, Leipzig 1909.

so bekommen wir für

$$\left.\begin{aligned} |\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}|_z^2 &= |\mathfrak{e}_3^{\alpha\alpha}|_z^2 = \frac{1}{v^2\sigma^4}\left[1 + a^2\left(\cos a\, Ci(a) + \sin a\left(Si(a) - \frac{\pi}{2}\right)\right)\right]^2, \\ |\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}|_z^2 &= \frac{1}{9v^3\sigma^6}\left[1 - \frac{a^2}{2} + \frac{a^3}{2}\cos a\left(\frac{\pi}{2} - S_i(a)\right) + \frac{a^3}{2}\sin a\, C_i(a)\right]^2. \end{aligned}\right\} \quad (56)$$

Für den tangentialen Stoß wird

$$x = \sigma, \quad y = vt, \quad r = \sqrt{\sigma^2 + v^2t^2}, \quad (57)$$

wobei für Vorbeifliegen im Abstand $p > \sigma$ eben dieser Wert von p an Stelle von σ zu setzen ist. Nach (51), (52), (57) sind alle $|\mathfrak{e}_n|^2$ aus Integralen der Form

$$\int_0^\infty \frac{t^{2m}\cos 2\pi\omega t\, dt}{(\sqrt{\sigma^2 + v^2t^2})^{2n+1}} \quad \text{oder} \quad \int_0^\infty \frac{t^{2m+1}\sin 2\pi\omega t\, dt}{(\sqrt{\sigma^2 + v^2t^2})^{2n+1}}$$

aufgebaut. Diese lassen sich auf die modifizierten Besselschen Funktionen[1])

$$K_n(x) = \frac{\Gamma(n + \frac{1}{2})\cdot 2^n}{x^n\,\Gamma(\frac{1}{2})}\int_0^\infty \frac{\cos x\,u\,du}{(\sqrt{1+u^2})^{2n+1}} \quad (58)$$

zurückführen. Durch partielle Integrationen erhalten wir nämlich nacheinander

$$\left.\begin{aligned} K_n(x) &= \frac{\Gamma(n+\frac{1}{2})\cdot 2^n(2n+1)}{x^{n+1}\Gamma(\frac{1}{2})}\int_0^\infty \frac{u\sin x\,u\,du}{(\sqrt{1+u^2})^{2n+3}} \\ &= \frac{\Gamma(n+\frac{1}{2})\,2^n(2n+1)}{x^{n+2}\Gamma(\frac{1}{2})}\left[\int_0^\infty \frac{\cos x\,u\,du}{(\sqrt{1+u^2})^{2n+3}}\right. \\ &\qquad \left. - \int_0^\infty \frac{(2n+3)u^2\cos xu}{(\sqrt{1+u^2})^{2n+5}}\,du\right] \\ &= \frac{\Gamma(n+\frac{1}{2})\,2^n(2n+1)}{x^{n+2}\Gamma(\frac{1}{2})}\left[\int_0^\infty \frac{\cos x\,u\,du}{(\sqrt{1+u^2})^{2n+3}}\right. \\ &\qquad + \frac{2(2n+3)}{x}\left(\int_0^\infty \frac{u\sin x\,u\,du}{(\sqrt{1+u^2})^{2n+5}}\right. \\ &\qquad \left.\left. - \frac{(2n+5)}{2}\int_0^\infty \frac{u^3\sin x\,u\,du}{(\sqrt{1+u^2})^{2n+7}}\right)\right] \end{aligned}\right\} \quad (59)$$

[1]) **Tafeln** bei G. N. Watson, Theory of Bessel Functions, Cambridge 1922; Gray, Mathews and Macrobert, Bessel Functions, London 1922.

und damit

$$\left.\begin{aligned}
\int_0^\infty \frac{\cos 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^3}\,dt &= \frac{1}{v\sigma^2}\,a\,K_1(a),\\
\int_0^\infty \frac{\sigma^2\cos 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^5}\,dt &= \frac{1}{3\,v\sigma^2}\,a^3K_2,\\
\int_0^\infty \frac{v^2t^2\cos 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^5}\,dt &= \frac{1}{3\,v\sigma^2}\,(a\,K_1-a^2K_0),\\
\int_0^\infty \frac{\sigma\,vt\sin 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^5}\,dt &= \frac{1}{3\,v^2\sigma^2}\,a^2K_1,\\
\int_0^\infty \frac{\sigma^3\cos 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^7}\,dt &= \frac{1}{5\,v\sigma^3}\,a^3K_3,\\
\int_0^\infty \frac{\sigma^2\,vt\sin 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^7}\,dt &= \frac{1}{15\,v\sigma^3}\,a^3K_2,\\
\int_0^\infty \frac{\sigma\,v^2t^2\cos 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^7}\,dt &= \frac{1}{15\,v\sigma^3}\,(a^2K_1-a^3K_2),\\
\int_0^\infty \frac{v^3t^3\sin 2\pi\omega t}{(\sqrt{\sigma^2+v^2t^2})^7}\,dt &= \frac{1}{15\,v\sigma^3}\,(3\,a^2K_1-a^3K_0).
\end{aligned}\right\}\quad(60)$$

Aus (51), (52), (57) und (60) erhalten wir endlich

$$\left.\begin{aligned}
|\mathfrak{e}_3^{\alpha\alpha}|_t^2 &= \frac{4}{v^2\sigma^4}\,a^2K_1^2,\\
|\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}|_t^2 &= \frac{4}{9\,v^2\sigma^4}\Big[a^4K_2^2+(a\,K_1-a^2K_0)^2+2\,a^4K_1^2\Big],\\
|\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}|_t^2 &= \frac{4}{25\,v^2\sigma^4}\Big[a^6K_3^2+\tfrac{1}{3}\,a^6K_2^2+\tfrac{1}{3}\,(a^2K_1-a^3K_2)^2\\
&\qquad+\Big(a^2K_1-\frac{a^3}{3}\,K_0\Big)^2\Big].
\end{aligned}\right\}\quad(61)$$

Wir sehen aus (56) und (61), daß alle $|\mathfrak{e}_n|^2$ allgemein von der Form $\frac{1}{v^2\sigma^{2(n-1)}}F(a)$ werden, wie es bereits in § 5 angekündigt und gefordert wurde.

Für Vorbeifliegen in größerem Abstand gelten natürlich wieder genau die Formeln (61), nur daß $p > \sigma$ an Stelle von σ tritt, und auch $a = \frac{2\pi w p}{v}$ zu setzen ist. Diese so gewonnenen $|\mathfrak{e}_n|_p^2$ sind dann noch von $p = \sigma$ bis ∞ zu integrieren, was weiter unten ausgeführt wird.

Nach (29) und (36) haben wir nun

$$G^6 = 2\pi^2 (|\mathfrak{e}_3^{\alpha\beta}|^2 - \tfrac{1}{3}|\mathfrak{e}^{\alpha\alpha}|^2). \tag{62}$$

Für G^8 nehmen wir als Repräsentanten, da sich doch nicht alle Glieder in (35) berücksichtigen lassen,

$$G_8^* = 2\pi^2 |\mathfrak{e}_4^{\alpha\beta\gamma}|^2, \tag{63}$$

womit wir jedoch sicher ein qualitativ richtiges Bild des Verlaufes bekommen. Nach (42) und (53) haben wir nun folgende Ausdrücke zu berechnen:

$$\left.\begin{aligned} F^n &= 2\pi \int_0^\infty p\, G^n\, dp \simeq \frac{2\pi\sigma^2}{8} G^n_{\text{zent}} + \frac{6\pi\sigma^2}{8} G^n_{\text{tang}} + R_n, \\ R_n &= 2\pi \int_a^\infty p\, G^n\, dp. \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

Nach (56), (61), (62) und (63) ist hier

$$\left.\begin{aligned} G^n_{\text{zent}} &= \frac{4\pi^2}{v^2} \frac{A_n}{\sigma^{n-2}}, \\ G^n_{\text{tang}} &= \frac{4\pi^2}{3v^2} \frac{B_n}{\sigma^{n-2}}, \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} A_6 &= \frac{1}{3}\left[1 + a^2\left(\cos a\, Ci + \sin a\left(Si - \frac{\pi}{2}\right)\right)\right]^2, \\ A_8 &= \frac{1}{18}\left[1 - \frac{a^3}{2} + \frac{a^3}{3}\cos a\left(\frac{\pi}{2} - Si\right) + \frac{a^3}{3}\sin a\, Ci\right]^2 \end{aligned}\right\} \tag{66}$$

und

$$\left.\begin{aligned} B_6 &= \frac{2}{3}\left[a^4(K_2^2 + 2K_1^2 + K_0^2) - 2a^2K_1^2 - 2a^3K_0K_1\right], \\ B_8 &= \frac{6}{25}\left[a^6K_3^2 + \frac{a^6}{3}K_2^2 + \frac{1}{3}(a^2K_1 - a^3K_2)^2 \right. \\ &\qquad \left. + \left(a^2K_1 - \frac{a^3}{3}K_0\right)^2\right]. \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

Für die Restglieder R_6, R_8 haben wir nach (64), (65) und (67) mit $b = \frac{2\pi w p}{v}$:

$$\left.\begin{aligned} R_6 &= \int_a^\infty \frac{8\pi^3}{3v^2p^3} B_6(p)\,dp = \frac{16\pi^3}{9v^2}\int_a^\infty \frac{1}{p^3}\Big\{b^4(K_2^2+2K_1^2+K_0^2) \\ &\qquad - 2b^2K_1^2 - 2b^3K_0K_1\Big\}\,dp, \\ R_8 &= \int_a^\infty \frac{8\pi^3}{3v^2p^5} B_8(p)\,dp = \frac{16\pi^3}{25v^2}\int_a^\infty \frac{1}{p^5}\Big\{b^6K_3^2 + \frac{b^6}{3}K_2^2 \\ &\qquad + \frac{1}{3}(b^2K_1 - b^3K_2)^2 + \Big(b^2K_1 - \frac{b^3}{3}K_0\Big)^2\Big\}\,dp \end{aligned}\right\} \quad (68)$$

oder, wenn wir $x = \frac{2\pi w p}{v} = b$ als Integrationsvariable einführen

$$\left.\begin{aligned} R_6 &= \frac{16\pi^3}{9v^2}\Big(\frac{2\pi\omega}{v}\Big)^2\int_a^\infty\Big\{x(K_2^2+2K_1^2+K_0^2) - \frac{2K_1^2}{x} - 2K_0K_1\Big\}\,dx, \\ R_8 &= \frac{16\pi^3}{25v^2}\Big(\frac{2\pi\omega}{v}\Big)^4\int_a^\infty\Big\{x\Big(K_3^2+\frac{2}{3}K_2^2+\frac{1}{9}K_0^2\Big) \\ &\qquad - \frac{2}{3}K_1(K_2+K_0) + \frac{4}{3x}K_1^2\Big\}\,dx. \end{aligned}\right\} \quad (69)$$

Ein Teil dieser Integrale läßt sich wieder auf die K_n zurückführen. Es gelten nämlich für diese die Rekursionsformeln[1])

$$\left.\begin{aligned} \frac{2n}{x}K_n &= K_{n+1} - K_{n-1}; \quad K_{-n} = K_n, \\ \frac{dK_n}{dx} &= -\frac{1}{2}(K_{n+1}+K_{n-1}) = \frac{n}{x}K_n - K_{n+1} \\ &= -\frac{nK_n}{x} - K_{n-1}. \end{aligned}\right\} \quad (70)$$

Mit ihrer Hilfe bestätigt man leicht durch Ausdifferenzieren die Formeln (alle K_n verschwinden im Unendlichen)

$$\left.\begin{aligned} \int_a^\infty \frac{K_1^2}{x}\,dx &= \frac{1}{2}\{K_1^2(a) - K_0^2(a)\}, \\ \int_a^\infty x K_n^2\,dx &= \frac{a^2}{2}(K_{n+1}^2 - K_n^2) - n a K_n K_{n+1}. \end{aligned}\right\} \quad (71)$$

[1]) Gray, l. c. S. 22.

Nur für $\int_a^\infty K_0 K_1 \, dx$ gibt es keine elementare Formel, und es muß daher numerisch ausgewertet werden. Damit erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} R_6 &= \frac{8\pi^3}{9v^2}\left(\frac{2\pi\omega}{v}\right)^2\Big\{a^2(K_3^2+K_2^2-K_1^2-K_0^2)-4aK_2(K_3+K_1)\\ &\qquad -2(K_1^2-K_0^2+2R_6^*)\Big\},\\ R_6^* &= \int_a^\infty K_0K_1\,dx,\\ R_8 &= \frac{8\pi^3}{9v^2}\left(\frac{2\pi\omega}{v}\right)^4\Big\{a^2(K_4^2-\tfrac{1}{3}K_3^2-\tfrac{2}{3}K_2^2+\tfrac{1}{9}K_1^2-\tfrac{1}{9}K_0^2)\\ &\qquad -6aK_3K_4-\frac{8a}{3}K_3K_2-\tfrac{4}{3}R_6^*\Big\}. \end{aligned}\right\} \quad (72)$$

Um dies besser mit den normalen Stößen vergleichen zu können, setzen wir rückwärts $\frac{2\pi\omega}{v}=\frac{a}{\sigma}$ und erhalten

$$\left.\begin{aligned} R_6 &= \frac{\pi^3}{v^2\sigma^2}\frac{8}{9}\Big\{a^4(K_3^2+K_2^2-K_1^2-K_0^2)-4a^3K_2(K_3+K_1)\\ &\qquad -2a^2(K_1^2-K_0^2+2R_6^*)\Big\}=\frac{\pi^3}{v^2\sigma^2}C_6,\\ R_8 &= \frac{\pi^3}{v^2\sigma^4}\frac{8}{25}\Big\{a^6\Big(K_4^2-\frac{K_3^2}{3}-\frac{2}{3}K_2^2+\frac{K_1^2-K_0^2}{9}\Big)\\ &\qquad -a^5(6K_3K_4+\frac{8}{3}K_2K_2)-\frac{4a^4}{3}R_6^*\Big\}=\frac{\pi^3}{v^2\sigma^4}C_8. \end{aligned}\right\} \quad (73)$$

Nach (64), (65) und (73) erhalten wir endlich

$$F=\frac{\pi^3}{v^2}\frac{A_n+B_n+C_n}{\sigma^{n-4}}, \quad (74)$$

wobei A_n+B_n den Anteil der direkten Stöße und C_n den des Vorbeifliegens ergibt.

Die Funktionen A_n, B_n und C_n haben folgenden Verlauf:

a	A_6	B_6	C_6	A_8	B_8	C_8
0,1	0,32	1,34	1,95	0,055	15,6	10,3
0,5	0,23	1,47	1,90	0,048	14,6	9,3
1	0,14	1,54	1,71	0,037	12,4	7,3
2	0,060	0,97	0,59	0,020	7,1	3,17
3	0,028	0,37	0,16	0,011	3,0	1,77
5	0,0071	0,028	0,013	0,0035	0,32	0,44
10	0,00098	$9{,}6\cdot10^{-6}$	$1{,}2\cdot10^{-6}$	0,00042	$4{,}1\cdot10^{-5}$	$0{,}8\cdot10^{-5}$

Sie sind universell, d. h. nicht mehr von der Struktur der stoßenden Atome abhängig. Die angegebenen Formeln sind daher für alle Spezialfälle anwendbar.

Für große Werte des Parameters a kann die formelmäßige Darstellung sehr vereinfacht werden durch die Anwendung der bekannten asymptotischen, semikonvergenten Entwicklungen für die Si, Ci und K_n. Dies sind bekanntlich an sich divergente Reihendarstellungen, die aber für große Argumente eine gute Annäherung geben, wenn man nur die ersten Glieder benutzt. Man erhält so (siehe Jahnke-Emde, l. c. S. 19)

$$\left.\begin{aligned} Si - \frac{\pi}{2} &= -\frac{\cos x}{x}\left(1! - \frac{2!}{x^2} + \frac{4!}{x^4} - + \cdots\right) \\ &\quad - \frac{\sin x}{x}\left(\frac{1!}{x} - \frac{3!}{x^3} + \frac{5!}{x^5} - + \cdots\right), \\ Ci &= \frac{\sin x}{x}\left(1! - \frac{2!}{x^2} + \frac{4!}{x^4} - + \cdots\right) \\ &\quad - \frac{\cos x}{x}\left(\frac{1!}{x} - \frac{3!}{x^3} + \frac{5!}{x^5} - + \cdots\right) \end{aligned}\right\} \tag{75}$$

und (siehe Watson, l. c. S. 202)

$$K_n = \sqrt{\frac{\pi}{2x}}\, e^{-x}\left\{1 + \frac{4n^2 - 1^2}{1!\,8x} + \frac{(4n^2 - 1^2)(4n^2 - 3^2)}{2!\,(8x)^2} + \cdots\right\}. \tag{76}$$

Damit wird nach (66) und (67) für hinreichend große a

$$\left.\begin{aligned} A_6 &= \frac{1}{3}\left[\frac{3!}{a^2} - \frac{5!}{a^4} + \frac{7!}{a^6} - +\right]^2 = \frac{12}{a^4} - \frac{480}{a^6} + - \cdots, \\ A_8 &= \frac{1}{18}\left[\frac{4!}{a^2} - \frac{6!}{a^4} + \frac{8!}{a^6} - +\right]^2 = \frac{32}{a^4} - \frac{1960}{a^6} + - \cdots, \\ B_6 &= \frac{\pi}{3}\, e^{-2a}(4a^3 + 3a^2 + \cdots), \\ B_8 &= \frac{\pi}{25}\, e^{-2a}\left(\frac{16}{3}a^7 + \frac{89}{3}a^4 + \cdots\right), \\ C_6 &= \frac{14\pi}{9}\, e^{-2a}a^2 + \cdots, \\ C_8 &= \frac{64}{225}\,\pi\, e^{-2a}a^4 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{77}$$

Es mag überraschen, daß die Werte für die Randstöße, nämlich die B_n und C_n, soviel stärker, nämlich exponentiell, verschwinden als die A_n, während sie aus ganz ähnlichen Ausdrücken, nämlich aus Integralen der Form $\int_0^\infty \frac{\cos a x\, dx}{(\sqrt{1+x^2})^{2n+1}}$ an Stelle von $\int_0^\infty \frac{\cos a x\, dx}{(1+x)^n}$ aufgebaut sind, die sich

nur durch den anderen Nenner unterscheiden. Es liegt dies an dem Verhalten in der Umgebung von $x = 0$, wo der Differentialquotient von $\frac{1}{(\sqrt{1+x^2})^{2n+1}}$ verschwindet, dagegen der von $\frac{1}{(1+x)^n}$ endlich bleibt.

Der andere Grenzfall, $\lim a \to 0$, ist ebenfalls einer einfachen Behandlung zugänglich, die hier nur kurz skizziert sei. A_6 und A_8 streben, wie aus (66) ersichtlich, den endlichen Maximalwerten $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{1}{18}$ zu (*Si* strebt selbst gegen 0, während *Ci* nur logarithmisch unendlich wird). Ebenso bleiben alle weiteren A_n endlich. Die K_n verhalten sich, wie aus (58) hervorgeht, wie $1/a^n$. Nach (67) und (73) bleiben daher auch B_6, B_8 und weiter alle B_n endlich. Dies gilt sogar auch von den C_n, bei denen sich in der Grenze gerade die gegen ∞ strebenden Glieder herausheben.

§ 7. Einige Anwendnngen der Theorie. Um die Formeln des vorigen Paragraphen anwenden zu können, müssen wir noch die Mittelungsregeln, die wir an seinem Anfang herleiteten, beachten. Danach erhalten wir die quantentheoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten durch Mittelung über Anfangs- und Endbahn, wobei aber der Faktor $1/v^2$ auszunehmen ist. Wir führen die kritische Geschwindigkeit v_0 beim Stoß ein, bei der die kinetische Relativenergie $E = \frac{m_1 m_2 v^2}{2(m_1 + m_2)}$ der Atome gleich der Energie des Quantensprunges $h\nu$ ist, also

$$v_0 = \sqrt{\frac{h\nu(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}. \tag{78}$$

Dann ist der kritische Wert des Parameters a

$$a_0 = \frac{2\pi\nu\sigma}{v_0} = \pi\sigma\sqrt{\frac{2\nu m_1 \cdot m_2}{h(m_1 + m_2)}}. \tag{79}$$

Wir kennzeichnen ferner die Größen vor dem Stoß durch den Index 1, die nach dem Stoß durch den Index 2.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten für alle möglichen Stoßprozesse sind dann durch folgende Formeln gegeben, siehe (38), (42), (64), (65),

$$\left.\begin{aligned}
\Phi^{\pm}_{\sigma\tau_{\text{zent}}} &= \frac{2\pi^2}{v_1^2 h^2}\sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)^{\pm}_n \left[\frac{A_n(a_1)}{\sigma_1^{n-2}} + \frac{A_n(a_2)}{\sigma_2^{n-2}}\right], \\
\Phi^{\pm}_{\tau a_{\text{tang}}} &= \frac{2\pi^2}{3 v_1^2 h^2}\sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)^{\pm}_n \left[\frac{B_n(a_1)}{\sigma_1^{n-2}} + \frac{B_n(a_2)}{\sigma_2^{n-2}}\right] \quad (n = 6, 8, \ldots), \\
S^{\pm}_{\tau\sigma} &= \frac{2\pi^2}{v_1^2 h^2}\sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)^{\pm}_n \left[\frac{A_n + B_n + C_n}{\sigma_1^{n-4}}\bigg|_{a=a_1} + \frac{A_n + B_n + C_n}{\sigma_2^{n-4}}\bigg|_{a=a_2}\right].
\end{aligned}\right\} \tag{80}$$

In der Regel wird v_0 beträchtlich größer als die mittlere gaskinetische Geschwindigkeit sein. Dann erhalten wir einfacher mit genügender Näherung für:

Stöße erster Art: $v_1 > v_0 \gg v_2$, $v_2^2 = v_1^2 - v_0^2$, $A_n(a_1) \gg A_n(a_2)$ usw.

$$\left.\begin{aligned} \Phi^+_{\tau o_{\text{zent}}} &= \frac{2\pi^2}{v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_o)^+_n \frac{A_n(a_1)}{\sigma_1^{n-2}}, \\ \Phi^+_{\tau o_{\text{tang}}} &= \frac{2\pi^2}{3 v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_o)^+_n \frac{B_n(a_1)}{\sigma_1^{n-2}}, \\ S^+_{\tau o} &= \frac{2\pi^2}{v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_o)^+_n \frac{A_n + B_n + C_n}{\sigma_1^{n-4}}\Big|_{a=a_1}. \end{aligned}\right\} \tag{81}$$

Große Geschwindigkeiten (α-Strahlen): $v_1 \simeq v_2 \gg v_0$, $A_n(a_1) \simeq A_n(a_2)$ usw.

$$\left.\begin{aligned} \Phi^+_{\tau o_{\text{zent}}} &= \frac{4\pi^2}{v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_o)^\pm_n \frac{A_n(a_1)}{\sigma_1^{n-2}}, \\ \Phi^+_{\tau o_{\text{tang}}} &= \frac{4\pi^2}{3 v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_o)^\pm_n B_n(a_1), \\ S^\pm_{\tau o} &= \frac{4\pi^2}{v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_o)^\pm_n \frac{A_n + B_n + C_n}{\sigma_1^{n-4}}\Big|_{a=a_1}. \end{aligned}\right\} \tag{82}$$

Stöße zweiter Art: $v_1 < v_0 < v_2$, $v_2^2 = v_1^2 + v_0^2$, $A_n(a_1) < A_n(a_2) \simeq A_n(a_0)$ usw.

$$\left.\begin{aligned} \Phi^-_{\tau o_{\text{zent}}} &= \frac{2\pi^2}{v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_o)^-_n \frac{A_n(a_0)}{\sigma_2^{n-2}}, \\ \Phi^-_{\tau o_{\text{tang}}} &= \frac{2\pi^2}{3 v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_o)^-_n \frac{B_n(a_0)}{\sigma_2^{n-2}}, \\ S^-_{\tau o} &= \frac{2\pi^2}{v_1^2 h^2} \sum_n (\Gamma_\tau \Gamma_o)^-_n \frac{A_n + B_n + C_n}{\sigma_2^{n-4}}\Big|_{a=a_0}. \end{aligned}\right\} \tag{83}$$

Um diese Formeln anwenden zu können, sind nur noch nähere Angaben über die $(\Gamma_\tau \Gamma_o)_n$ zu machen. Für die sechste Ordnung ist nach (29) $(\Gamma_\tau \Gamma_o)_6 = |\mathfrak{A}_\tau|^2 |\mathfrak{B}_o|^2$ das Produkt der Quadrate der Amplituden der Partialschwingungen der beiden Atome. Diese lassen sich aus den Lebensdauern der entsprechenden Zustände berechnen. Für die spontane Ausstrahlung eines Atoms ist nämlich die Übergangswahrscheinlichkeit [siehe z. B. Born und Jordan, l. c. S. 496, (10)]

$$a_\tau = \frac{64\pi^3}{3c^3 h} \nu_\tau^3 |\mathfrak{A}_\tau|^2, \tag{84}$$

wo ν_τ die Frequenz der entsprechenden Spektrallinie des Einzelatoms ist. Zwischen der mittleren Lebensdauer eines Zustandes und der Über-

gangswahrscheinlichkeit besteht, wenn nur ein Quantensprung in Betracht kommt, die Beziehung

$$T_\tau = \frac{1}{a_\tau},$$

und daher ist

$$|\mathfrak{A}_\tau|^2 = \frac{3\,c^3 h}{64\,\pi^5 T_\tau \nu_\tau^3}. \tag{84a}$$

Für die Quadrupol- bzw. noch höheren Momente, die in die höheren Näherungen eingehen, ist es schwer, genauere Angaben zu machen. Es sei aber hier wenigstens ihre Größenordnung angegeben. Nach ihrer klassischen Definition als elektrische Momente ist diese für den m-Pol etwa

$$|\mathfrak{A}_\tau^{(m)}| \sim e\left(\frac{\sigma\, o_\tau}{2}\right)^{m/2}, \tag{85}$$

d. h. Elementarladung multipliziert mit dem Atomradius $(\sigma/2)$ zur $m/2$. Potenz mal einen Zahlenfaktor $o_\tau^{m/2}$, der die Amplitude der entsprechenden Partialschwingung kennzeichnet. Die Größe o_τ wird dabei von der Größenordnung 1, dabei aber eher etwas kleiner als 1 sein, da z. B. nach den Modellvorstellungen etwa die Summe der Amplituden der Dipolschwingungen den Atomradius ergeben wird. Für die Mehrfachpole dürfte er ferner erheblich kleiner als für die Dipole sein. $(\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)_n$ wird danach von der Größenordnung

$$(\Gamma_\tau \Gamma_\sigma)_n \sim e^4 \left(\frac{\sigma\, o_{\tau\sigma}}{2}\right)^{n-2} \tag{85a}$$

Danach werden die Übergangswahrscheinlichkeiten von der Größenordnung

$$\Phi_{\tau\sigma}^{+} = \frac{2{,}4 \cdot 10^{16}}{\nu_1^3}\left(\frac{o_{\tau\sigma}}{2}\right)^{n-2} A_n(a_0) \quad (\text{bzw. } B_n). \tag{86}$$

Wir sehen zunächst hieraus, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten, die von den höheren Momenten herrühren, von derselben Größenordnung sind wie die von den Dipolen. Der Hauptunterschied liegt nur in den Werten der Faktoren $\left(\frac{o_{\tau\sigma}}{2}\right)^{n-2}$. Es ist interessant, hiermit ein Resultat von Placinteanu[1]) zu vergleichen, nach dem die von den Quadrupolmomenten herrührende spontane Strahlung der Atome etwa 10^{-6} mal geringer ist als die Dipolstrahlung. Es ist also ein prinzipieller Unterschied zwischen Strahlung und Stoß vorhanden, und damit erklärlich, daß die für die spontane Strahlung verbotenen Übergänge bei den Stößen keine wesentliche Sonderstellung einnehmen. Sie kommen eben durch

[1]) Placinteanu, Göttinger Dissertation 1926, erscheint in der ZS. f. Phys.

das Vorhandensein höherer Momente zustande, die für die Strahlung keinen merklichen Beitrag geben.

Falls v_1 nicht sehr groß oder $o_{\tau\sigma}$ bzw. A_n nicht sehr klein wird, können unsere berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten beträchtlich größer als 1 werden. Das bedeutet natürlich, daß die wirkliche Übergangswahrscheinlichkeit in diesen Fällen gleich 1 ist, da sie an sich nicht größer als 1 sein kann, daß also bei jedem Stoß ein Quantensprung erfolgt. Dann kann auch der Wirkungsquerschnitt $S_{\tau\sigma}$ erheblich größer als der tatsächliche Querschnitt des Atoms werden, da in diesem Falle auch durch Vorbeifliegen im kleinen Abstand Sprünge induziert werden.

Für die Größe der Übergangswahrscheinlichkeit ist neben der Relativgeschwindigkeit v_1 nach dem Gesagten in erster Linie der Wert des Parameters a_0, der in (79) gegeben ist, maßgeblich. Er wird, da ja die Atomdurchmesser und die Massen der Atome nicht in sehr weitem Umfang variieren, in erster Linie durch die resultierende Schwingungszahl ν bestimmt, deren Wurzel er proportional ist. Hieraus geht hervor, daß der wesentlichste Faktor die Größe des Energieumsatzes ist, derart, daß Prozesse, bei denen ein großer Energiebetrag von kinetischer in innere Atomenergie umgewandelt wird oder umgekehrt, entsprechend geringere Wahrscheinlichkeiten erhalten.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen wird a_0 bereits ziemlich groß, z. B. für $\sigma = 10^{-8}$ cm, $\nu = 10^{15}$, $m_1 = m_2 = 10 \cdot 10^{-24}$ g gleich 38. Nach den Formeln (77) werden für derartige Werte die A_n bereits ziemlich klein, so daß die Werte der entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten auf ein zulässiges Maß herabgedrückt werden, wobei die B_n und C_n überhaupt keinen nennenswerten Beitrag geben, da sie exponentiell verschwinden. Dies bedeutet, daß nur die zentralen Stöße wirksam sind. Natürlich ist dies nicht buchstäblich aufzufassen. Die zentralen Stöße in unserer Ausdrucksweise sind die Repräsentanten derjenigen Stöße, bei denen eine größere Ablenkung von der geradlinigen Bahn stattfindet. Diese Ablenkung bildet auch den mathematischen Grnnd dafür, daß die Energie noch eine nennenswerte Größe besitzt. Eine Knickbahn bildet eben physikalisch einen viel tieferen Eingriff in den Mechanismus der Atome, der sich so auch in unseren Formeln widerspiegelt. Auf Grund dieser Verhältnisse läßt es sich auch verstehen, daß dem wirklichen Atomradius für die Stoßprozesse eine gewisse Bedeutung zukommt, denn man kann seine gaskinetische Definition so fassen, daß man sagt, daß er die Grenze darstelle, bis zu der ein anderes Atom kommen könne, ohne merklich in seiner Bahn abgelenkt zu werden. Aus dieser Überlegung

geht hervor, daß für $a_0 \gg 1$ der Wirkungsquerschnitt nicht größer als der Atomquerschnitt sein kann, daß also in der üblichen Ausdrucksweise die Ausbeute $\leqq 1$ sein muß.

Ganz anders werden die Verhältnisse, wenn a_0 kleiner wird. Dies tritt nach (79) dann ein, wenn die resultierende Schwingungszahl genügend klein wird, also z. B. bei sensibilisierter Fluoreszenz, wenn beide Quantensprünge sich beinahe kompensieren, oder bei einem Übergang in einen sehr benachbarten Term. Diese Prozesse werden gegenüber solchen mit größerem Energieumsatz sehr stark bevorzugt sein. Wie aus der Tabelle S. 528 ersichtlich ist, spielen dann auch die indirekten Stöße, also solche ohne wesentliche Ablenkung, eine Hauptrolle. Das Verhältnis der Wirkung der indirekten Stöße zu den tangentialen und den zentralen Stößen war ja direkt durch $C_n : B_n : A_n$ gegeben. Für sehr kleine a_0 überwiegen die C_n sogar. Wir haben hier eine Art Resonanzeffekt, der, wie gesagt, zu Wirkungsquerschnitten bedeutend größer als der Atomquerschnitt führen kann.

In der Tat sind solche Fälle häufiger bekannt geworden. Es gehören hierher in erster Linie die Versuche betreffend die Auslöschung der Polarisation der Resonanzstrahlung, über die z. B. Schütz kürzlich berichtet hat[1]). Erregt man die Hg-Resonanzfluoreszenz durch linear polarisiertes Licht der Linie 2537, so ist diese bei Abwesenheit störender Einflüsse ebenfalls zu fast 100 Proz. polarisiert. Diese Polarisation wird nach Wood[2]) durch Zusatz von Edelgasen von etwa 1 mm Druck bereits erheblich geschwächt, bei 5 mm fast ganz zum Verschwinden gebracht. Steigert man aber den Hg-Dampfdruck selbst, so genügt schon eine Erhöhung von 10^{-4} auf 10^{-3} mm, um einen merklichen Effekt hervorzurufen. Man kann nun offenbar die Depolarisation so interpretieren, daß durch die Stöße Sprünge der Richtungsquantelung induziert werden. Dies ist natürlich nur eine andere Ausdrucksweise dafür, daß durch die wechselnden Atomfelder Störungen der Achsenrichtungen der Atome hervorgerufen werden. Da nun die Energiedifferenzen der verschiedenen Lagen außerordentlich klein sind, so werden die Übergangswahrscheinlichkeiten für diese Sprünge sehr groß werden, d. h. schon bei Fremdgasen die Wirkung auf Polarisation sehr viel stärker sein als auf die Auslöschung, was ja auch beobachtet wird. Betrachten wir nun noch die Wirkung der Stöße der Hg-Atome untereinander, so ist es klar, daß sie noch größer sein muß. Es kann hier z. B. noch der Prozeß hinzukommen,

[1]) W. Schütz, ZS. f. Phys. **35**, 260, 1925.
[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. **44**, 1007, 1922.

daß beim Stoß ein Atom hinunterspringt und das andere herauf, wobei keine kinetische Energie umgesetzt zu werden braucht. Dieser Vorgang wird also sehr häufig vorkommen und wohl im allgemeinen auch mit einer Änderung der Atomorientierung verbunden sein. Danach sind Wirkungsquerschnitte für die Depolarisation von dem 66fachen des normalen, wie sie Schütz errechnet, durchaus zu erwarten und zu verstehen. Dagegen ist das merkwürdige Resultat von Schütz, daß bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes die Depolarisation durch die Stöße merklich unabhängig von der Stärke des Feldes sei, ganz entgegen der theoretischen Erwartung und, worauf mich Herr Prof. Franck aufmerksam machte, wohl damit zu erklären, daß die Aufspaltung der Linie selbst [1]) von derselben Größenordnung wie die Zeemanaufspaltung ist, so daß man immer ein Gewirr dicht benachbarter Terme hat. Wenn dagegen der Zeemaneffekt gegenüber der Linienaufspaltung überwiegt, ist natürlich eine Abnahme der depolarisierenden Wirkung der Stöße zu erwarten. Eine quantitative Rechnung ist allerdings auf der hier gegebenen Grundlage noch nicht möglich, da es sich um Atome der gleichen Art handelt, die zusammenstoßen. Ähnliche Verhältnisse wie beim Hg finden sich auch beim Na.

Daß Sprünge mit kleinem Energieumsatz bevorzugt werden, müßte man auch aus den Versuchen über Anregung von Spektren durch sensibilisierte Fluoreszenzen sehen, derart, daß die Terme, die sich in ihrer Energiedifferenz nur wenig von der anregenden Energie unterscheiden, am häufigsten angeregt werden. In der Tat liegen Andeutungen [2]) hierfür vor, doch können viele Einflüsse das Bild verwischen.

In der Grenze für kleine bzw. große Geschwindigkeiten ergibt sich folgendes. Bei einem Stoß zweiter Art wird die Übergangswahrscheinlichkeit für $\lim v_1 = 0$ nach (83) beliebig groß, und zwar wie $1/v_1^2$. Wir haben also hier wieder einen Resonanzeffekt. Dabei ist aber zu beachten, daß unsere Übergangswahrscheinlichkeit sich auf den ganzen Stoß bezieht, dessen Dauer auch, allerdings nur wie $1/v_1$, unendlich wird. Für größere Geschwindigkeiten nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit dann ständig ab, bis v_1 von derselben Größenordnung wie v_0 wird. In der Umgebung von $a_1 = 1$ liegt dann ein sekundäres Maximum.

Bei Stößen erster Art setzt die Übergangswahrscheinlichkeit bei Überschreiten der kritischen Geschwindigkeit nach (81) ebenfalls mit einem endlichen Werte ein, um zunächst wie $v_1^2 = [v_0 + (v_1 - v_0)]^2$ zuzunehmen.

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 761, 1925.
[2]) G. Cario, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922.

Dieses theoretische Verhalten ist allerdings sicher stark idealisiert. Die Übergangswahrscheinlichkeit für den Elementarprozeß kann ja nicht größer als 1 sein, und dementsprechend auch nicht unbegrenzt zunehmen, wie es hier für die Stöße zweiter Art herauskam. Geben wir dies zu, so muß dem nach der thermodynamischen Beziehung (42) auch bei den Stößen

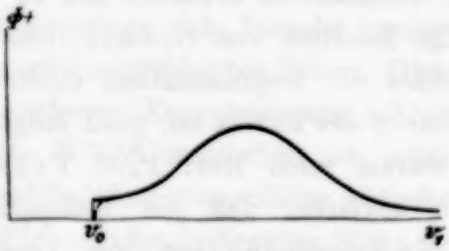


Fig. 4. Stöße erster Art.

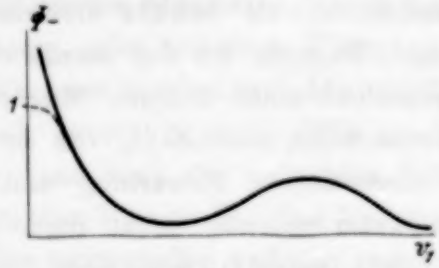


Fig. 5. Stöße zweiter Art.

erster Art ein Absinken der Übergangswahrscheinlichkeit gegen 0 bei Annäherung an den kritischen Wert der Stoßgeschwindigkeit entsprechen.

Trotzdem ist den Übergangswahrscheinlichkeiten > 1 nicht jede physikalische Bedeutung abzusprechen. Die Übergangswahrscheinlichkeit bezog sich ja auf die ganze Stoßbahn, und wenn sie > 1 wird, so heißt das eben, daß der Sprung schon vor Durchlaufen der ganzen Bahn erfolgt.

Dieser Effekt kann sich dann eventuell in einer Vergrößerung des Wirkungsquerschnittes äußern.

Für sehr große Geschwindigkeiten [Formeln (82)] nehmen die Übergangswahrscheinlichkeiten für den Elementarprozeß für Stöße aller Art wie $1/v_1^2$ ab. Dann werden jedoch die tangentialen Stöße bzw. auch die indirekten Stöße von großer Wichtigkeit, um schließlich sogar zu überwiegen. Diesen Grenzfall genauer zu behandeln, hat aber an dieser Stelle wenig Zweck, da es sich hierbei meistens um geladene Teilchen handelt, während wir unserer Rechnung neutrale Atome zugrunde legten. Es bietet aber keine prinzipiellen Schwierigkeiten, elektrische Ladungen mit zu berücksichtigen, wie später an anderer Stelle ausgeführt werden soll. Dabei ergeben sich die bisherigen, eingangs zitierten Theorien der Bremsung von α-Strahlen als Spezialfälle.

Im ganzen erhalten wir also für die Übergangswahrscheinlichkeiten als Funktionen der Stoßgeschwindigkeit qualitativ folgenden Verlauf, wobei die zu erwartenden Abweichungen von der Theorie gestrichelt eingezeichnet sind. Die Maxima liegen in der Gegend von $a = \frac{2\pi\sigma\nu}{v} = 1$, also bei sehr großen Geschwindigkeiten.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten bzw. der Wirkungsquerschnitt für eine bestimmte Geschwindigkeit sind nun noch nicht unserer Beob-

achtung zugänglich, sondern nur ein Mittelwert über alle gaskinetischen Stöße. Dieser ist für Stöße zweiter Art leicht zu bilden. Die Zahl der Stöße von einer Relativgeschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ ist in (40), § 5, gegeben, und der Mittelwert einer Funktion $F(v)$ ist also

$$\overline{F(v)} = \frac{\int_0^\infty F(v)\, Z(v)\, dv}{\int_0^\infty Z(v)\, dv}. \tag{87}$$

Für Stöße zweiter Art können wir mit genügender Näherung bei nicht zu hohen Temperaturen die Ausdrücke (83) verwenden, und bekommen damit z. B.

$$\bar{S}_{\tau o} = \frac{2\pi^2 (\Gamma_\tau\, \Gamma_o)_n^- (A_n + B_n + C_n)}{h^2\, \sigma_2^{n-4}} \underset{a = a_0}{\frac{\int_0^\infty v\, e^{-\beta v^2}\, dv}{\int_0^\infty v^3\, e^{-\beta v^2}\, dv}}, \tag{88}$$

$$\beta = \frac{m_1\, m_2}{2kT(m_1 + m_2)},$$

worin wir normalerweise B_n und C_n vernachlässigen können. Nun gilt allgemein die Integralformel

$$\int_0^\infty x^n\, e^{-\beta x^2}\, dx = \frac{1}{2\beta^{\frac{n+1}{2}}}\, \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \qquad (n \geqq 0),$$

und damit wird

$$\overline{\bar{S}_{\tau o}} = \frac{2\pi^2\, (\Gamma_\tau\, \Gamma_o)_n^-\, A_n(a_0)}{h^2\, \sigma_2^{n-4}}\, \frac{m_1\, m_2}{2kT(m_1 + m_2)}. \tag{89}$$

Diese Formel liefert also zugleich die Temperaturabhängigkeit, der Ausbeuten bei Stößen zweiter Art, und zwar sehen wir, daß sie umgekehrt proportional mit der Temperatur gehen. Allerdings ist zu bemerken, daß nach der Ableitung (89) nur richtig sein kann, wenn das Gebiet, in dem die $\Phi_{\tau o}^- > 1$ werden, schmal genug ist, wenn also $\bar{S}_{\tau o}^-$ kleiner als der Atomquerschnitt ist. Wir werden also folgendes Bild erhalten, wobei wieder die ausgezogene Kurve die rechnungsmäßige, und die gestrichelte die zu erwartende ist.

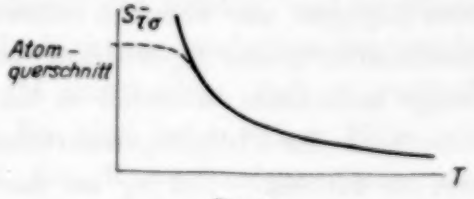


Fig. 6.

Die entsprechende Rechnung für Stöße erster Art ist nicht so einfach durchzuführen. Sie böte insofern ein Interesse, als sie eine Theorie der

Temperaturanregung liefern würde. Hierzu wäre aber wiederum die Behandlung der Stöße gleicher Komponenten erforderlich, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen sei.

Hinsichtlich der Ausbeute bei Stößen zweiter Art liegen Untersuchungen von Stuart[1]) und Mannkopff[2]) vor; sucht man aber Anschluß an unsere Formel (89), so sieht man, daß ein quantitativer Vergleich wegen unserer ungenauen Kenntnis der Atom- bzw. Molekülkonstanten nicht gut möglich ist. Immerhin kann man aber qualitativ sich ganz gut ein Bild von den Resultaten machen.

Zunächst erhalten wir unter plausiblen Annahmen die richtige Größenordnung der Effekte. Nehmen wir etwa die obigen Werte $m_1 = m_2 = 10 \cdot 10^{-24}$, $\nu = 10^{15}$ und $T = 300^0$, $o = 1$ [vgl. (85a)], so wird in der Tat ziemlich genau gerade $S = \pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^2$, d. h. wir kommen auf die Größenordnung des Atomquerschnitts. Diese Größe wird bei einigen Zusatzgasen wie O_2, CO_2, H_2 für die Quecksilberresonanzfluoreszenz, und bei N_2 für die *D*-Linienfluoreszenz des Natriums tatsächlich auch erreicht, ja schon etwas überschritten. Letzteres ist allerdings wohl darauf zurückzuführen, daß durch die Stöße Quantensprünge in den Molekülkonfigurationen ausgelöst werden. Solche sind zwar, wie wir wissen, optisch bei der zur Verfügung stehenden Energie nicht möglich, durch Stoß könnten sie aber sehr wohl induziert werden, wie überhaupt die verbotenen Übergänge, die nur ceteris paribus nach § 4 eine geringere Wahrscheinlichkeit erhalten. Ist dies der Fall, so kann der Energieumsatz viel geringer und damit die Stoßübergangswahrscheinlichkeit entsprechend groß sein. So ist wohl auch das merkwürdige Verhalten von H_2 zu verstehen, daß die Hg-Resonanzfluoreszenz mit ihrem relativ großen Energieinhalt stark auslöscht, die energieärmere *D*-Linienfluoreszenz dagegen nur ziemlich schwach. Das angeregte Hg kann eben H_2 dissoziieren[3]), das H_2-Molekül beim Zerfall also jede beliebige Energiemenge aufnehmen, während es bei Na noch nicht gesprengt wird. Daher kann auch die Übergangswahrscheinlichkeit für einen Stoß mit Hg größer sein als für Na. Bei N_2 ist das Verhalten gerade umgekehrt, es wirkt schwach auf Hg, dagegen kräftig auf Na. Dies läßt sich vielleicht schon durch die Energieverhältnisse erklären, immerhin können aber auch, wie schon Stuart andeutete, Schwingungen des N_2-Moleküls dabei eine Rolle

[1]) Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.
[2]) Mannkopff, ebenda **36**, 315, 1926.
[3]) G. Cario und J. Franck, ebenda **11**, 161, 1922.

spielen. Infolge dieser vielen verschiedenen Nebenumstände, die sich ziemlich unserer Kontrolle entziehen, ist es jedenfalls gar nicht zu erwarten, daß man einfache Zusammenhänge zwischen der Fähigkeit auszulöschen und anderen Eigenschaften des Moleküls erhält, und ebenso ist eine quantitative Prüfung der Theorie fast unmöglich gemacht. Bei dem Vergleich des Verhaltens von Hg und Na ist außerdem die Anwesenheit des metastabilen $2\,p_3$-Terms beim Hg zu beachten, für den beim Na kein Analogon vorliegt. Durch Sprünge, die zu ihm führen anstatt zum Normalzustand, kann das Bild ebenfalls sehr erheblich geändert werden.

Wirklich saubere Verhältnisse liegen nur bei den Edelgasen vor, die in Übereinstimmung mit ihrer hohen Symmetrie nur eine sehr geringe Wirksamkeit zeigen. Die Unterschiede der Wirkung sind hier wirklich in erster Linie auf die Unterschiede der Faktoren Γ_τ zu schieben. Es zeigt sich nun nach Stuart (l. c.), daß die Edelgase mit höherem Atomgewicht erheblich stärker wirken als die mit kleinerem. Dies ist in Übereinstimmung mit ihrer viel leichteren Polarisierbarkeit, die natürlich ebenfalls mit den Γ_τ zusammenhängt.

Eine quantitative Behandlung scheint mir jedoch bei allen diesen hier zitierten Versuchen noch nicht möglich zu sein. Wie gesagt, werden bei den Molekülen die Schwingungen, die sich ganz unserer Kontrolle entziehen, eine wesentliche Rolle spielen, und über die mittleren Quadrupolmomente der Edelgase z. B. lassen sich gegenwärtig auch keine bestimmten Angaben machen. Eher könnte man den Versuch machen, letztere aus unserer Theorie abzuschätzen.

Es muß ferner bei den verschiedenen Vernachlässigungen, die wir teilweise machen mußten, immer mit einer erheblichen Ungenauigkeit der Zahlenresultate gerechnet werden, so daß die gegenwärtige Unmöglichkeit einer quantitativen Prüfung nicht so sehr ins Gewicht fällt. Jedenfalls erhält man aber die richtige Größenordnung der Effekte, und es können qualitativ viele wesentliche Züge der Beobachtung wiedergegeben werden. Als Hauptresultat dürfen wir also wohl aussprechen, daß es vorläufig noch nicht notwendig erscheint, für die hier behandelten Fälle neue Grundlagen zu suchen, sondern daß das Korrespondenzprinzip noch ziemlich weitgehend ausreicht. Von Wichtigkeit wird es natürlich sein, auch die Stöße geladener bzw. gleicher Teilchen auf dieselbe Weise zu untersuchen. Dies soll bei späterer Gelegenheit nachgeholt werden.

Zum Schluß möchte ich den Herren Professoren M. Born und J. Franck für die Anregung zu dieser Arbeit sowie viele Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Über die Möglichkeit der Erregung von Röntgenstrahlen durch den Stoß von α- und Kanalstrahlen.

Von C. Gerthsen in Kiel.

(Eingegangen am 14. Februar 1926.)

1. Zur Bestimmung der höchsten Frequenz ν_g, die durch Elektronenstoß angeregt werden kann, genügt erfahrungsgemäß schon allein die Forderung, daß bei dem Elementarprozeß die Gesamtenergie erhalten bleibe:

$$h\nu_g = {}^1/_2 m v^2 = e\Phi. \tag{1}$$

Nimmt man an, daß die Emission der Röntgenstrahlung durch eine stoßartige Energieübertragung auf ein einziges Atomelektron eingeleitet wird, so taucht die Frage auf, ob auch der zweite fundamentale Erhaltungssatz der Mechanik gilt, der Satz von der Erhaltung des Impulses. Joos und Kulenkampff[1]) haben darauf hingewiesen, daß die Forderung der Impulserhaltung an der Gleichung (1) eine kleine Korrektur anbringen würde, die jedoch so klein ist, daß sie sich dem experimentellen Nachweis entzieht. Daher läßt die experimentelle Bestätigung der Gleichung (1) noch keinen Schluß über den Mechanismus der Stoßanregung zu.

Ganz andere Folgerungen ergeben sich, wenn nicht Elektronen, sondern Teilchen von der Masse ganzer Atome, positive Teilchen, zur Anregung verwendet werden sollen. Der Satz von der Impulserhaltung verbietet hier die völlige Übernahme der kinetischen Energie des stoßenden Teilchens durch ein Elektron; die Beziehung (1) kann nicht mehr zutreffen, falls die klassischen Erhaltungssätze gelten. Wir wollen hier darauf hinweisen, daß Beobachtungen vorliegen, die zu zeigen scheinen, daß die Art der von positiven Teilchen angeregten Wellenstrahlung die Beachtung der klassischen Dynamik beim Stoß fordert.

Historisch ist voranzuschicken, daß die Forderung der Impulserhaltung beim Energieaustausch zwischen positiven Teilchen und Elektronen bereits mehrfach[2]) mit Erfolg verwendet worden ist, um den Energieverlust zu beschreiben, den die primären positiven Teilchen beim Durchtritt durch Materie erleiden. Auf die Konsequenzen für die einzelnen Elektronen haben J. J. Thomson[3]) in seiner Ionisationstheorie sowie Joos und

---

[1]) G. Joos und H. Kulenkampff, Phys. ZS. **25**, 257, 1924.

[2]) N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913; **30**, 58, 1915; Henderson, ebenda **44**, 680, 1922.

[3]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **23**, 449, 1912.

Kulenkampff[1]) hingewiesen, indem diese die Ereignisse im fliegenden Teilchen selbst — die Rückwirkung auf dessen Elektronen — betrachten und dabei sehr interessante Folgerungen über den Übergang zwischen α-Strahl- und Kanalstrahlcharakter ziehen. Wir richten hier unsere Aufmerksamkeit auf die angeregte Röntgenstrahlung.

2. Nach unserer heutigen Modellvorstellung ist der Anregungsprozeß einer Röntgenstrahlung fast stets als ein Ionisationsprozeß aufzufassen. So ist denn die Frage der Anregungsmöglichkeit mit der der Ionisierungsmöglichkeit identisch. Diese hat durch die Thomsonsche Ionisationstheorie, die für den Stoß von β-Strahlen durch die Arbeiten von Wilson[2]) in den wesentlichen Teilen glänzend bestätigt worden ist, auf Grundlage der mechanischen Gesetze ihre Behandlung gefunden. Mit Rücksicht auf die Erhaltung des Impulses ist die maximale Geschwindigkeit, die bei zentralem Stoß einem ruhenden Elektron durch ein schweres positives Teilchen übertragen werden kann, die doppelte Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens. Immer dann, wenn die übertragene Energie größer ist als die Ablösearbeit des gestoßenen Elektrons, wird das Atom ionisiert und die Voraussetzung für die Emission eines Strahlungsquants geschaffen. Die Anregungsfähigkeit positiver Strahlen sollte also mit derjenigen von Elektronen der doppelten Geschwindigkeit vergleichbar sein. Die zu H-Kanalstrahlen gehörende Anregungsspannung V ist durch die Beziehung

$$V = 450\,\Phi \qquad (2)$$

mit der Elektronenanregespannung Φ verknüpft.

Nun scheint es in der Tat nicht möglich zu sein, durch Verwendung von Kanalstrahlen Röntgenstrahlen anzuregen, deren $h\nu$ der angewandten kinetischen Energie gleichkommt. J. J. Thomson[3]) hat festgestellt, daß von der Auftreffstelle von Kanalstrahlen auf Platin, deren Geschwindigkeit er auf $2 \cdot 10^8$ cm/sec schätzt und die daher notwendig H-Kanalstrahlen sein müssen, eine ganz weiche, äußerst absorbierbare Röntgenstrahlung ausgeht, deren Härtebereich er durch Vergleich mit der Absorbierbarkeit von Röntgenstrahlen, die er durch Kathodenstrahlen bekannter Geschwindigkeit erzeugt, zwischen 10 und 80 Volt einzuschließen vermag[4]). Man wird vermutlich diese Strahlung als eine O-Strahlung des Platins anzu-

[1]) G. Joos und H. Kulenkampff, l. c.
[2]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **104**, 1, 1923.
[3]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **28**, 620, 1914.
[4]) Anm. b. d. Korr. In eigenen Versuchen konnte durch lichtelektrische Aufladung einer von diesen Strahlen getroffenen Platte einwandfrei nachgewiesen werden, daß die Härte der Strahlung größer als 13 Volt ist.

sprechen haben. Die Impulserhaltungsforderung würde für die Annahme ruhender Elektronen im Atom als kurzwellige Grenze 45 Volt geben. — Eine härtere Strahlung wird nicht gefunden, die Folgerung aus der klassischen Dynamik erscheint in ihrer wesentlichsten ganz einfachen Konsequenz erfüllt.

Fermi[1]) hat kürzlich eine Theorie entwickelt, die versucht, auf eine mechanische Beschreibung des Stoßvorgangs zu verzichten und die Anregung auf Absorption einer dem stoßenden Teilchen zugeordneten virtuellen Strahlung zurückzuführen, deren Intensitätsverteilung über die quantentheoretisch erlaubten Frequenzen aus einer Zerlegung des Feldes durch ein Fouriersches Integral in harmonische Komponenten bestimmt wird, die aber erst dann dem das Feld erzeugenden stoßenden Teilchen Energie entzieht, wenn sie durch das anzuregende bzw. zu ionisierende Atom absorbiert wird. Nach der Fermischen Theorie sollte für den Stoß von Kanalstrahlen die Gleichung (1) unverändert gültig sein. Da die Wahrscheinlichkeit der Anregung der Frequenz ν der Intensität der entsprechenden virtuellen Strahlung proportional angenommen wird, so folgert man aus den Fermischen Formeln, daß die Ergiebigkeit der Erregung harter Röntgenstrahlen — auf die Zahl der „gestoßenen" Atome bezogen — durch Kanalstrahlen um einige Zehnerpotenzen größer sein müßte als für Kathodenstrahlen gleicher Energie. Die Aussagen dieser Theorie stehen also hier in Gegensatz zur mechanischen Stoßtheorie und gleichzeitig nach dem, was wir oben ausführten, zur Erfahrung.

Nach unserer heutigen Kenntnis von der Eigenstrahlung der leichten Elemente scheint es aussichtsvoll, die Gesetze der Anregung durch Kanalstrahlenstoß in ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens und der Natur der gestoßenen Atome zu untersuchen. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

3. Wenn die hier besprochene Auffassung von der Strahlanregung schlüssig ist, so müssen beim Stoß positiver Teilchen aus den äußeren Schalen der Atome wegen der geringen Ablösearbeit auch Elektronen befreit werden, die das Atom fast mit der vollen ihnen übermittelten Energieportion verlassen, die also bei nahezu zentralem Stoß fast die doppelte Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens übernommen haben. Die Geschwindigkeit der von α-Strahlen ausgelösten δ-Strahlen ist durchweg von der Größenordnung zwischen 0 und 10 Volt, doch haben Unter

[1]) F. Fermi, ZS. f. Phys. **29**, 315. 1924.

suchungen von Bumstead[1]) gezeigt, daß Elektronengeschwindigkeiten bis zu 2000 Volt nachgewiesen werden konnten, ohne daß diesem Wert die Bedeutung einer oberen Grenze zuzuschreiben sei. Durch Bumstead[2]), Wilson[3]) und andere sind rasche δ-Strahlen inzwischen auch mit der Nebelkammer nachgewiesen worden.

Während Bumstead in Wasserstoff von reichlich 70 mm Druck an α-Strahlen von Polonium δ-Bahnen findet, deren maximale Länge etwa 3 mm beträgt, findet Wilson an α-Strahlen von ThEm in Luft von $^2/_3$ Atm. eine Reichweite der schnellsten δ-Strahlen von 0,4 bis 0,5 mm. Wilson berechnet aus der beobachteten Reichweite nach einem von ihm an anderem Orte eingehend untersuchten Reichweitegesetz für β-Strahlen die Anfangsgeschwindigkeit der gestoßenen Elektronen zu $3{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec, also fast dem Grenzwert, der ruhenden Elektronen bei zentralem Stoß durch das α-Teilchen übertragen werden kann. Die beobachteten δ-Strahlengeschwindigkeiten kommen also durchaus in die Größenordnung, die man aus den Erhaltungssätzen der Mechanik zu erwarten hat, größere Geschwindigkeiten, die mit dem einen der Erhaltungssätze in Konflikt kommen würden, sind nicht beobachtet.

4. Rechnet man die Reichweite der δ-Strahlen von Wasserstoff auf Luft von $^2/_3$ Atm. um, so ist sie nicht größer als 0,15 mm. Das Verhältnis der maximalen Reichweiten sollte, den verschiedenen α-Strahlgeschwindigkeiten entsprechend, nach dem Reichweitegesetz nicht mehr als 1,4 betragen. Man ist vielleicht berechtigt, diesen Unterschied der δ-Strahlanfangsgeschwindigkeiten auf einen Unterschied des Bewegungszustandes der gestoßenen Elektronen zurückzuführen. Wilson weist darauf hin, daß die aus der Stoßrichtung stark abweichenden δ-Strahlen aus dem Stoß mit K-Elektronen herrühren können und stützt diese Annahme durch das Auftreten von kleinen, kugelförmigen Wölkchen, die in der Nähe der δ-Strahlbahnen beobachtet werden und die er der Absorption von Sauerstoff- oder Stickstoff-K-Strahlung zuschreibt. Die in allen oben erwähnten Bremstheorien gemachte Annahme, daß das gestoßene Elektron vor dem Stoß in Ruhe ist, ist berechtigt, solange die Eigengeschwindigkeit der Elektronen im Mittel gegen die des stoßenden Teilchens klein ist, und ist beim Stoß von α-Teilchen und sehr raschen Kanalstrahlen mit den äußeren Elektronen der Atome erfüllt. Die erfolgreiche Anwendung der mechanischen Grundgesetze auf die Anregung von Wellenstrahlung durch

[1]) Bumstead, Phil. Mag. **26**, 250, 1913.
[2]) Bumstead, Phys. Rev. **8**, 715, 1916.
[3]) C. T. R. Wilson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **21**, 405, 1923.

Kanalstrahlen gibt die Berechtigung, das Bild des mechanischen Stoßes in seinen Konsequenzen weiter zu verfolgen und auf die Eigengeschwindigkeit der Elektronen Rücksicht zu nehmen. (Bereits im Stickstoff- und Sauerstoffatom sind die Geschwindigkeiten der K-Elektronen von der Größe der der α-Strahlen.) Wenn die Geschwindigkeit des stoßenden Teilchens G, die des ihm entgegenfliegenden gestoßenen vor dem Stoß g ist und seine Masse gegenüber der des stoßenden vernachlässigt werden darf, so ist bei zentralem Stoß die höchstmögliche Geschwindigkeit des gestoßenen nach dem Stoß $2\,G + g$, seine kinetische Energie also um den Betrag

$$\Delta T = 2\,m\,.\,G\,(G + g) \qquad (3)$$

erhöht worden. Die zugeführte kinetische Energie ist also um $2\,.\,m\,.\,G\,.\,g$ größer als für den Fall der Ruhe des gestoßenen Teilchens. Für Zusammenstöße mit Elektronen hoher Eigengeschwindigkeiten wird dieser Überschuß in der Energiebilanz den Ausschlag geben.

Die maximalen Geschwindigkeiten, die ruhenden Elektronen mitgeteilt werden können, sind für verschiedene α-Strahlen folgende:

RaC	$3{,}84\,.\,10^9$	cm/sec,	entspr.	4210 Volt
ThA	$3{,}60\,.\,10^9$	„	„	3700 „
RaEm	$3{,}22\,.\,10^9$	„	„	2950 „
RaF	$3{,}18\,.\,10^9$	„	„	2880 „
Ra	$3{,}02\,.\,10^9$	„	„	2610 „
Ion	$2{,}96\,.\,10^9$	„	„	2500 „

Die kurzwellige Grenze der etwa von RaC angeregten Strahlung dürfte also unter der obigen Voraussetzung 4210 Volt nicht überschreiten.

Nun ist von Chadwick[1]), Chadwick und Russell[2]) und Slater[3]) die durch α-Strahlen erzeugte Röntgenstrahlung sehr eingehend untersucht worden. Die beobachteten Härten machen die Annahme unmöglich, daß die Energieübertragung auf ruhende Elektronen stattgefunden hat. Es werden drei Strahlungstypen gefunden, die der K-, L- und M-Serie der gestoßenen Atome zugeordnet werden können, außerdem findet Slater eine harte γ-Strahlung, die er auf Zusammenstöße der α-Strahlen mit Atomkernen zurückzuführen vermag. Es ist sehr bemerkenswert, daß die aus der Ionisationswirkung beurteilte Intensität der K- und L-Strahlung vollkommen hinter der M-Strahlung zurücktritt. Die Wahrscheinlichkeit

---

[1]) Chadwick, Phil. Mag. **25**, 193, 1913.

[2]) Chadwick und Russell, ebenda **27**, 112, 1914; Proc. Roy. Soc. **88**, 217, 1913.

[3]) Slater, Phil. Mag. **42**, 914, 1921.

der Erregung eines K- bzw. L-Prozesses ist außerordentlich gering; nur ein ganz kleiner Teil der stoßenden α-Strahlen (quantitative Angaben über das Intensitätsverhältnis können leider nicht gemacht werden) bewirken die Erzeugung eines K- bzw. L-Quants. Ein solches starkes Hervortreten der Intensität weicher Eigenstrahlung ist bei der Anregung durch radioaktive β-Strahlung nicht gefunden worden[1]). Es muß betont werden, daß dieser Unterschied aus den mechanischen Gesetzen vorausgesagt werden kann und damit ein gutes Argument für ihre Gültigkeit darstellt. Die Wahrscheinlichkeit für die Übertragung eines bestimmten nicht zu großen Energiequantums durch ein α-Strahlteilchen wird nämlich im Vergleich zu der der Übertragung des gleichen Energiequantums durch ein β-Strahlteilchen noch ungünstig beurteilt, wenn man sie der zweiten Potenz der Geschwindigkeiten umgekehrt proportional annimmt. Daher muß die M-Anregung durch rasche β-Strahlen vollkommen hinter der durch α-Strahlen zurücktreten.

Von den Messungen, die infolge der außerordentlich geringen Intensität der Strahlung außerordentlich schwierig sind, seien hier die von Chadwick und Russell an den α-Strahlen des Ioniums ausgeführten besprochen. Durch den Versuch kann nicht entschieden werden, ob die Strahlung von den Ionium- oder den isotopen Thoriumatomen ausgesandt wird, in dem die Ioniumatome eingebettet sind. Die beobachteten Massenabsorptionskoeffizienten der drei Strahlengattungen in Aluminium betragen 400, 8,35 und 0,15 cm^{-1}, von der Gesamtintensität der Strahlung entfällt der weitaus größte Teil — sicher mehr als 97 Proz. — auf den weichsten Anteil. Die Wellenlängen von M_α und L_α des Thoriums betragen 4,13 und 0,95 Å.-E., die der K-Grenze 0,113 Å.-E.; die zu diesen Strahlungen gehörenden Massenabsorptionskoeffizienten sind etwa 750, 9,4 und kleiner als 0,18[2]) cm^{-1}. Bei der Unsicherheit der Messungen wird man wohl berechtigt sein, die beobachtete Strahlung als Eigenstrahlung des Thoriums (oder Ioniums) anzusprechen. Die Anregegrenzen M_{33} und L_{23} entsprechen den Wellenlängen 3,72 und 0,76 Å.-E. Da nun die kürzeste Wellenlänge, die beim Stoß von α-Strahlen des Ioniums gegen ruhende Elektronen erregt werden kann, 4,93 Å.-E. beträgt, so ist eine Anregung in allen Fällen nur unter Berücksichtigung der Eigenbewegung der Elektronen zu verstehen. Die Geschwindigkeit, die ein Elektron be-

[1]) Siehe J. A. Gray, Proc. Roy. Soc. **85**, 131, 1911.

[2]) Der zu M_3 gehörende Massenabsorptionskoeffizient in Aluminium beträgt nur etwa 350. Naturgemäß werden bei der Messung die härteren Komponenten besonders stark hervortreten.

sitzen müßte, um durch den α-Strahlenstoß aus einem M- bzw. L-Niveau gehoben zu werden, berechnet man aus der Gleichung

$$x = \frac{e\Phi}{G} - G, \tag{4}$$

wo Φ die Anregungsspannung bedeutet. Diese Geschwindigkeit muß für das M-Niveau größer als $5 \cdot 10^8$ cm/sec, für das L-Niveau bereits größer als $8{,}2 \cdot 10^9$ cm/sec sein. Unter Berücksichtigung der aus den M- und L-Dubletts berechneten Abschirmungszahlen findet man aus der Bohrschen Theorie für die Geschwindigkeit der Elektronen der Kreisbahnen $5{,}5 \cdot 10^9$ und $9{,}4 \cdot 10^9$ cm/sec. Die zur Anregung erforderlichen Geschwindigkeiten sind also vorhanden; man erkennt aber auch, daß die Zahl der für eine L-Anregung günstigen Stöße hinter den M-Anregungsstößen sehr zurückbleiben muß, denn abgesehen von dem höheren Energiebedarf und der größeren Relativgeschwindigkeit, die nach unserer obigen Bemerkung eine viel engere Begegnung fordert, ist ja der Teil der Bahn, auf der die Geschwindigkeitskomponente in der Stoßrichtung die erforderliche Größe besitzt, bei der L-Bahn kleiner als bei der M-Bahn.

Während die beobachtete L- und M-Anregung mit den Erhaltungssätzen der Mechanik in Einklang steht, scheint die K-Anregung der schweren Elemente von Gold aufwärts einer mechanischen Deutung zu widerstreben. Die relativistische Durchrechnung des Stoßes — bei den hohen Geschwindigkeiten der K-Elektronen (für Th $1{,}97 \cdot 10^{10}$ cm/sec) muß bereits der Massenveränderlichkeit des Elektrons Rechnung getragen werden — gibt in dem hier in Frage kommenden Bereich für die Geschwindigkeitsübermittlung noch kein wesentlich anderes Resultat als die klassische Mechanik. Die Differenz der Energien vor und nach dem Stoß $m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_1}{c}\right)^2}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_2}{c}\right)^2}} \right)$ gibt für den zentralen Stoß von α-Teilchen des Ioniums gegen K-Elektronen des Th $1{,}65 \cdot 10^{-7}$ Erg, während die zur K-Grenze gehörende Ablösearbeit $1.73 \cdot 10^{-7}$ Erg beträgt. Demnach sollte eine Anregung unmöglich sein, während sie in der Tat beobachtet wird. Die hierdurch geschaffene Lage nötigt uns aber durchaus noch nicht, die mechanische Stoßtheorie aufzugeben. Bekanntlich haben wir die Bahnen gewisser Untergruppen der L-, M-....-Schalen als Tauchbahnen aufzufassen. Die Translationsgeschwindigkeit solcher Elektronen muß, soweit sie sich innerhalb der K-Schale befinden, die Geschwindigkeit der K-Elektronen überschreiten. Stoßen α-Strahlen auf die Elektronen solcher

Tauchbahnen in großer Kernnähe, so kann eine erhebliche Energieabgabe stattfinden, und es können die aus der Kernnähe herausfliegenden Elektronen für die beobachtete *K*-Anregung verantwortlich gemacht werden.

Man wird aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial wohl den Schluß ziehen dürfen, daß die fundamentalen Erhaltungssätze der Mechanik die Anregung von Wellenstrahlung durch den Stoß positiver Teilchen beherrschen. Auf eine eingehende Besprechung dieses Gegenstandes werden wir bei der Veröffentlichung der oben erwähnten Versuche zurückkommen.

Kiel, Physikalisches Institut der Universität, den 12. Febr. 1926.

Über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien. I.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1926.)

Es wird hier die Polarisation des seitlich von einer Suspension zerstreuten Lichtes als Funktion der Schichtdicke oder der Konzentration der dispersen Phase betrachtet. Es wird dabei der Fall untersucht, daß das einfallende Licht sich normal zur Beobachtungsrichtung fortpflanzt. Die theoretischen Gesetzmäßigkeiten, die auf Grund einfacher Annahmen festgestellt werden können, finden eine befriedigende experimentelle Bestätigung.

Die Polarisation des von einem trüben Körper zerstreuten Lichtes wurde als Funktion der Eigenschaften der streuenden Elemente und des Ablenkungswinkels mehrmals theoretisch und experimentell untersucht. Dagegen ist die Abhängigkeit zwischen der Polarisation, der Schichtdicke und der Konzentration der streuenden Teilchen quantitativ — unserem Wissen nach — nicht untersucht worden. Dieses Ziel stellt sich daher die vorliegende Arbeit.

Theoretischer Teil. In einer anderen Arbeit[1]) ist gezeigt worden, daß das durch einen lichtzerstreuenden Körper gegangene Licht aus zwei Teilen besteht. Nämlich aus demjenigen, welcher sich ungehindert zwischen den streuenden Elementen fortpflanzte, und demjenigen, welcher in der Primärrichtung zerstreut wurde. Die gesamte Intensität J_d des in der Primärrichtung ausgegangenen Lichtes muß also gleich der Summe der Intensitäten dieser beiden Komponenten sein:

$$J_d = J'_d + J''_d.$$

Oder, wie es in der erwähnten Arbeit gezeigt ist:

$$J_d = e^{-SL} + K\,(1 - e^{-SL})\,e^{-\beta L} \tag{1}$$

und

$$J_d = e^{-S_1 C} + K_1(1 - e^{-S_1 C})e^{-\beta_1 C}. \tag{2}$$

Dabei wird die Intensität des einfallenden Lichtes gleich Eins angenommen. L bedeutet die Schichtdicke und C die Konzentration der streuenden Elemente, S, K, β bzw. S_1, K_1, β_1 sind entsprechende Konstanten. Jedes Element eines trüben Mediums wird immer ein Lichtstrom treffen, welcher J_d proportional ist. Dieses Licht wird teilweise in verschiedenen Richtungen von dem Element zerstreut. Dabei ist für uns hier der Mechanismus dieser Streuung ganz gleichgültig. Es sei angenommen, daß die relative Menge des polarisierten Lichtes in den Strahlen, welche

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 514, 1925.

unter einem bestimmten Winkel θ von der Primärrichtung gestrahlt werden, gleich R_0 ist. Dann kann man leicht die relative Polarisation R bei verschiedenen L und C für Licht feststellen, welches von der Gesamtheit der Elemente zerstreut wird.

Außer dem Lichtstrom, der die Primärrichtung hat, wird jedes Element auch von nebenliegenden Elementen durch diffuses Licht beleuchtet. Machen wir jetzt die Annahme, daß der gesamte in allen möglichen Richtungen ein Element treffende Lichtstrom eine Exponentialfunktion der Schichtdicke L bzw. der Konzentration C ist, so wird, wie aus anderen Arbeiten[1]) folgt, dieser Lichtstrom in erster Annäherung proportional

$$e^{-\beta L} \quad \text{bzw.} \quad e^{-\beta_1 C}$$

sein.

Das diffuse Licht wird vom Element unpolarisiert zerstreut. Dementsprechend wird der einzige Träger der Polarisation dasjenige Licht sein, welches sich vor der Zerstreuung in der Primärrichtung fortpflanzte. Da die Intensität des gestreuten Lichtes bei gegebenem θ proportional der Intensität des einfallenden Lichtes ist, so erhalten wir für die Intensität des polarisierten Teiles J_p des gestreuten Lichtes folgenden Ausdruck:

$$J_p = R_0 m [e^{-SL} + K(1 - e^{-SL}) e^{-\beta L}], \tag{3}$$

wo m ein Proportionalitätsfaktor ist. Für die Intensität J_S des gesamten zerstreuten Lichtes bekommt man die Formel

$$J_S = n e^{-\beta L}, \tag{4}$$

n ist hier eine entsprechende Konstante. Somit erhält man für die relative Polarisation R des gesamten Lichtes, welches unter dem Winkel θ zerstreut ist, bei gegebenem L:

$$R = \frac{R_0 m [e^{-SL} + K(1 - e^{-SL}) e^{-\beta L}]}{n e^{-\beta L}},$$

oder

$$R = A e^{-\alpha L} + B(1 - e^{-SL}), \tag{5}$$

wo

$$A = R_0 \frac{m}{n}, \qquad \alpha = S - \beta$$

und

$$B = R_0 K \frac{m}{n}$$

sind. Analog erhalten wir:

$$R = A_1 e^{-\alpha_1 C} + B_1(1 - e^{-S_1 C}), \tag{6}$$

wo A_1, α_1 und B_1 entsprechende Konstanten sind.

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 14, 1925 (siehe Fig. 1); **31**, 514, 1925.

Experimenteller Teil. Die Formeln (5) und (6) wurden experimentell geprüft. Zu diesem Zweck wurde die relative Polarisation des von einigen Suspensionen (Emulsionen) zerstreuten Lichtes erforscht. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einem planparallelen Glastrog (3,1 . 15,4 cm) (Fig. 1) und wurde von oben durch eine 500 Watt-Nitralampe beleuchtet. Vor einer Seite des Troges befand sich ein innen

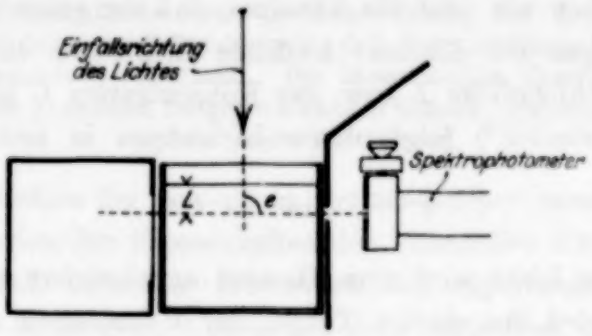


Fig. 1.

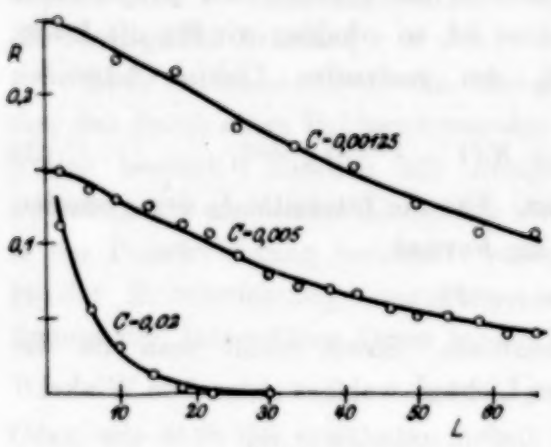


Fig. 2.

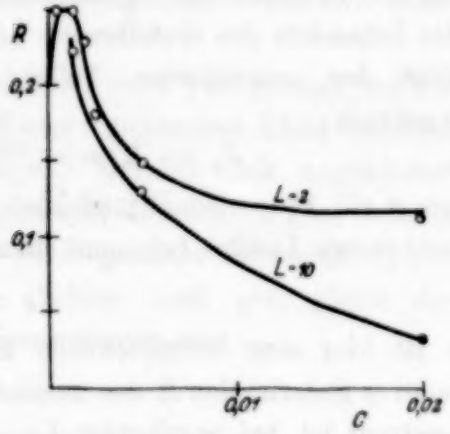


Fig. 3.

schwarz gestrichener Kasten, der eine Öffnung in der dem Troge zugekehrten Wand hatte. Vor der gegenüberliegenden Seite des Troges war eine Blende aufgestellt. Hinter dieser Blende stand ein König-Martenssches Spektrophotometer, welches zur Messung der Polarisation des zerstreuten Lichtes diente. Durch Änderung von Unterlagen konnte der Trog gehoben und gesenkt werden, was eine beliebige Änderung von L bewirkte. Die Unterlagen, möglichst alle in der Umgebung vorhandenen Gegenstände und die Wände des Zimmers, in welchem die Apparatur sich befand, waren zur Vermeidung von schädlichem Streulicht schwarz gestrichen. Die Apparatur war so eingerichtet, daß θ immer gleich 90° war. In dieser Richtung konnte man, wie bekannt, die maxi-

male Polarisation erwarten. Außerdem gingen dabei die gestreuten Strahlen immer senkrecht durch die Wand des Troges, also konnte hier keine Änderung der Polarisation durch mögliche Reflexion eintreten.

Die Untersuchungen wurden für die Wellenlänge von 550 mμ ausgeführt. Doch kann diese Zahl nicht besonders genau sein, da die Spalte des Spektrophotometers zur Erzielung möglichst großer Lichtstärke weit

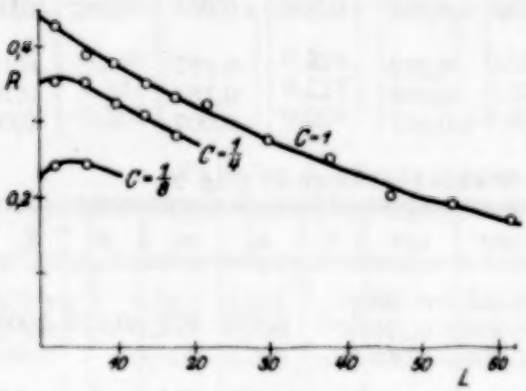


Fig. 4.

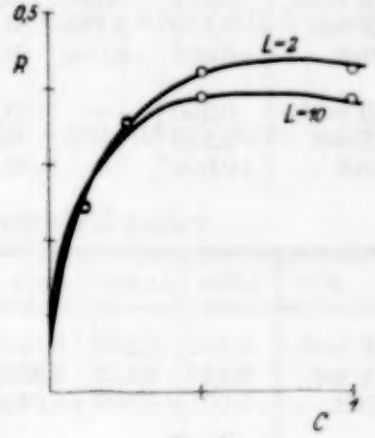


Fig. 5.

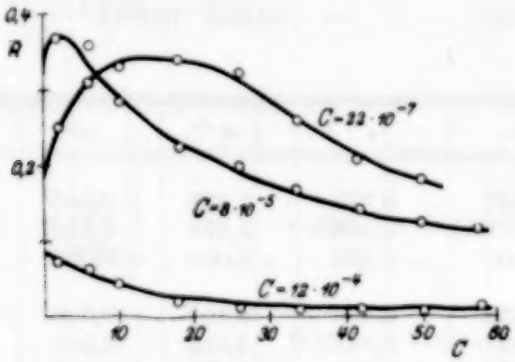


Fig. 6.

geöffnet waren. Folgende Tabellen und Figuren geben eine Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Werte von R. Der Beobachtungsfehler schwankt zwischen 2 Proz. für die größten Werte von R bis 10 Proz. für die kleinsten. L ist in Millimetern gemessen. In allen Tabellen, außer den Tabellen 5 und 7, ist C in willkürlichen Einheiten gegeben.

Wie die aufgeführten Zahlen zeigen, werden in den betrachteten Fällen die Formeln (5) und (6) gut bestätigt. Doch kann man auch solche Suspensionen finden, bei denen diese Formeln nicht mehr angewendet werden dürfen. Es kann nämlich vorkommen, daß der gesamte ein Element treffende Lichtstrom nicht

$$e^{-\beta L} \text{ bzw. } e^{-\beta_1 C},$$

Tabelle 1. Milch, mit Wa

L =	2	6	10	14	18	22	26	30	34	38	
R beob.	0,114	0,057	0,032	0,012	0,003	0,000	—	0,000	—	—	
R ber..	0,120	0,057	0,028	0,014	0,006	0,003	—	0,001	—	—	
Diff. . .	−0,006	0,000	+0,004	−0,002	−0,003	−0,003	—	−0,001	—	—	
R beob.	0,151	0,138	0,131	0,127	0,113	0,107	0,092	0,080	0,072	0,070	0
R ber..	0,150	0,142	0,131	0,121	0,109	0,101	0,091	0,084	0,076	0,070	0
Diff. . .	+0,001	−0,004	0,000	+0,006	+0,004	+0,006	+0,001	−0,004	−0,004	0,000	+0
R beob.	0,250	—	0,224	—	0,216	—	0,177	—	0,166	—	0
R ber..	0,248	—	0,229	—	0,209	—	0,184	—	0,166	—	0
Diff. . .	+0,002	—	−0,005	—	+0,007	—	−0,007	—	0,000	—	+0

Tabelle 2. Milch, mit Wasser verdünnt (Fig. 3).

C =	0,0003	0,001 25	0,0018	0,0025	0,005	0,02	L	A_1	α_1	B_1	S_1
R beob.	0,250	0,250	0,230	0,182	0,151	0,114	2	0,200	370	0,119	3000
R ber.	0,249	0,243	0,220	0,196	0,150	0,119					
Diff.. .	+0,001	+0,007	+0,010	−0,014	+0,001	−0,005					
R beob.	—	0,224	—	—	0,131	0,032	10	0,248	175	0,025	4000
R ber.	—	0,224	—	—	0,128	0,032					
Diff.. .	—	0,000	—	—	+0,003	0,000					

Tabelle 3. Seifenlösung in

L =	2	6	10	14	18	22	30	
R beob. . .	0,427	0,388	0,378	0,350	0,333	0,322	0,275	
R ber. . . .	0,425	0,396	0,374	0,352	0,332	0,309	0,274	
Differenz . .	+ 0,002	− 0,008	+ 0,004	− 0,002	+ 0,001	+ 0,013	+ 0,001	+
R beob. . .	0,353	0,354	0,323	0,308	0,276	—	—	
R ber. . . .	0,357	0,345	0,324	0,305	0,284	—	—	
Differenz . .	− 0,004	+ 0,009	− 0,001	+ 0,003	− 0,008	—	—	
R beob. . .	0,240	0,243	—	—	—	—	—	
R ber. . . .	0,240	0,242	—	—	—	—	—	
Differenz . .	0,000	+ 0,001	—	—	—	—	—	

Tabelle 5. Suspension von Aluminium Hy

L =	2	6	10	18	26	34	
R beob. . .	0,073	0,063	0,040	0,020	0,013	0,013	
R ber. . . .	0,074	0,056	0,041	0,025	0,017	0,014	
Differenz . .	− 0,001	+ 0,007	− 0,001	− 0,005	− 0,004	− 0,001	+
R beob. . .	0,367	(0,360)	0,283	0,226	0,200	0,170	
R ber. . . .	0,367	0,330	0,295	0,232	0,195	0,165	
Differenz . .	0,000	(+ 0,030)	− 0,008	− 0,006	+ 0,005	+ 0,005	−

[1]) g/cm³.

Wasser verdünnt (Fig. 2).

42	46	50	54	58	62	66	C	A	α	B	S
—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,175	0,183	—	—
—	—	—	—	—	—	—					
—	—	—	—	—	—	—					
0,067	0,058	0,053	0,052	0,050	0,041	0,041	0,005	0,150	0,028	0,019	0,400
0,065	0,060	0,056	0,052	0,049	0,045	0,042					
+0,002	+0,002	−0,003	0,000	+0,001	−0,004	−0,001					
0,153	—	0,128	—	0,109	—	0,109	0,00125	0,250	0,0175	0,028	0,120
0,148	—	0,131	—	0,117	—	0,106					
+0,005	—	−0,003	—	0,008	—	+0,003					

Tabelle 4. Seifenlösung (in Wasser) (Fig. 5).

$C =$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	L	A_1	α_1	B_1	S_1
R beob.	0,240	0,353	0,423	0,427	2	0,060	0,70	0,40	5,6
R ber.	0,255	0,350	0,418	0,430					
Diff. . .	− 0,015	+0,003	+0,005	−0,003					
R beob.	0,243	0,354	0,390	0,388	10	0,060	0,70	0,355	6,9
R ber.	0,260	0,341	0,387	0,385					
Diff. . .	− 0,017	+0,013	+0,003	+0,003					

in Wasser) (Fig. 4).

38	46	54	62	C	A	α	B	S
0,251	0,200	0,190	0,169	1	0,438	0,0156	—	—
0,241	0,214	0,189	0,164					
+ 0,010	− 0,014	+ 0,001	+ 0,005					
—	—	—	—	$\frac{1}{4}$	0,350	0,020	0,040	0,040
—	—	—	—					
—	—	—	—					
—	—	—	—	$\frac{1}{8}$	0,225	0,020	0,050	0,040
—	—	—	—					
—	—	—	—					

Hydroxyd, $Al(OH_3)_3$, in Wasser (Fig. 6).

42	50	58	C[1])	A	α	B	S
0,013	0,007	0,016	$12 \cdot 10^{-4}$	0,083	0,1	0,011	0,4
0,011	0,011	0,011					
+ 0,002	− 0,004	+ 0,005					
0,140	0,123	0,117	$8 \cdot 10^{-5}$	0,320	0,039	0,080	1,2
0,142	0,125	0,113					
− 0,002	− 0,002	+ 0,004					

sondern

$$e^{-(\beta-\gamma)L} \quad \text{bzw.} \quad e^{-(\beta_1-\gamma_1)C}$$

proportional ist. Hier bedeutet γ bzw. γ_1 eine Konstante. In diesem Falle erhält man statt der Formeln (5) und (6) folgende:

$$R = Ae^{-\varphi L} + B(1 - e^{-SL})e^{-\gamma L}, \tag{7}$$

und

$$R = A_1 e^{-\varphi_1 C} + B_1(1 - e^{-S_1 C})e^{-\gamma_1 C}. \tag{8}$$

Hier ist

$$\varphi = S - \beta + \gamma$$

und

$$\varphi_1 = S_1 - \beta_1 + \gamma_1.$$

Die Tabellen 7, 8, 9 und 10 geben eine Zusammenstellung der nach diesen Formeln berechneten Werte von R mit den Beobachtungsergebnissen.

Tabelle 6. Suspension von CdS in Wasser.

$C =$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	L	A_1	α_1	B_1	S_1
R beob. .	0,106	0,105	0,101	0,077	0,051	0,032	0,013					
R ber. . .	0,107	0,105	0,096	0,077	0,051	0,028	0,016	10	0,106	4,15	0,014	72
Differenz .	−0,001	0,000	+0,005	0,000	0,000	+0,004	−0,003					

Hier haben wir auch im allgemeinen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Es ist interessant zu bemerken, daß die Schwefelsuspensionen das Licht in einer Ebene polarisieren, die senkrecht zur Polarisationsebene aller anderen hier erwähnten Stoffe ist. Doch würde uns die eingehendere Besprechung dieser Tatsache hier zu weit von unserem Hauptthema ablenken.

In allen angeführten Fällen ist die Lichtzerstreuung bedeutend, was auch die betrachteten Erscheinungen bedingt. Ist aber die Lichtzerstreuung klein, so kann man auf diffuse Beleuchtung der streuenden Elemente verzichten. Dann muß die Polarisation des zerstreuten Lichtes von L oder C unabhängig sein. Das zeigt die folgende Tabelle 11, welche den Fall einer stark absorbierenden MnO_2-Suspension darstellt.

Zusammenfassung. Die Ergebnisse dieser Arbeit kann man in folgender Weise zusammenstellen:

1. In trüben Medien von größerer Konzentration und Zerstreuungsfähigkeit ist der Polarisationszustand des zerstreuten Lichtes nicht nur eine Funktion der Eigenschaften der streuenden Elemente und des Ablenkungswinkels, sondern ist auch von der Schichtdicke und Konzentration abhängig.

Tabelle 7. Suspension von $Al(OH_2)_3$ in Wasser (Fig. 6).

$L =$	2	6	10	18	26	34	42	50	$C^1)$	A	φ	B	S	γ
R beobachtet .	0,250	0,306	0,330	0,340	0,323	0,260	0,207	0,183	22.10^{-7}	0,190	0,035	0,620	0,0605	0,027
R berechnet .	0,241	0,306	0,338	0,342	0,313	0,261	0,218	0,182						
Differenz . . .	+ 0,009	0,000	− 0,008	− 0,002	+ 0,010	− 0,001	− 0,011	+ 0,001						

[1]) g/cm³.

Tabelle 8. Gipssuspension in Wasser.

$C =$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	L	A_1	φ_1	B_1	S_1	γ_1
R beobachtet .	0,270	0,295	0,315	0,282	0,190	10	0,230	0,173	0,260	4,7	0,53
R berechnet .	0,275	0,296	0,311	0,278	0,193						
Differenz . . .	− 0,005	− 0,001	+ 0,004	+ 0,004	− 0,003						

Tabelle 9. Schwefelsuspension in Wasser (durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Hyposulfit erhalten).

$C =$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	L	A_1	φ_1	B_1	S_1	γ_1
R beobachtet .	0,045	0,065	0,067	0,067	0,040	0,008	0,000	0,000	10	0,030	11,2	0,145	18,4	11,7
R berechnet .	0,047	0,057	0,068	0,066	0,041	0,015	0,000	0,000						
Differenz . . .	− 0,002	+ 0,008	− 0,001	+ 0,001	− 0,001	− 0,007	0,000	0,000						

Tabelle 10. Schwefelsuspension in Wasser (anderes Präparat wie in Tabelle 9).

$L =$	2	6	10	18	26	34	42	50	A	φ	B	S	γ
R beobachtet .	0,077	0,120	0,120	0,127	0,130	0,127	0,080	0,080	0,050	0,012	0,250	0,055	0,028
R berechnet .	0,074	0,101	0,126	0,133	0,126	0,109	0,093	0,077					
Differenz . . .	+ 0,003	+ 0,019	− 0,006	− 0,006	+ 0,004	+ 0,018	− 0,013	+ 0,003					

Tabelle 11.

$C =$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{16}$
R beobachtet	0,25	0,28	0,28	0,26
R berechnet	0,27	0,27	0,27	0,27
Differenz	— 0,02	+ 0,01	+ 0,01	— 0,01

2. Diese letztere Abhängigkeit läßt sich unter einigen einfachen Annahmen theoretisch begründen.

3. Die dabei erhaltenen Formeln lassen sich experimentell bestätigen.

Zum Schlusse spreche ich Herrn Prof. N. Uspenski, dem Direktor des Physikalischen Instituts, in welchem diese Arbeit ausgeführt ist, meinen besten Dank aus.

Außerdem fühle ich mich veranlaßt, Herrn A. Balandin für die wertvollen Ratschläge bei der Wahl und Herstellung der Suspensionen herzlichst zu danken.

Moskau, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, Februar 1926.

Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur.

Von **A. Predwoditelew** in Moskau.

(Eingegangen am 22. Februar 1926.)

Es wird gezeigt, daß die empirischen Formeln von Saslawsky und K. N. Schaposchnikow, welche die Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsdichten wiedergeben, einfach aus der van der Waalsschen Gleichung folgen.

Mit der Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Dichte haben sich manche Physiker und Physikochemiker beschäftigt.

Das Streben, diese oder jene Abhängigkeit, wenn auch nur empirischen Charakters, aufzufinden, wurde durch den leicht zu verstehenden Wunsch der Forscher, in die Tiefe des Molekularaufbaues der Materie einzudringen, diktiert.

In der vorliegenden Bemerkung beabsichtige ich, die Aufmerksamkeit auf die empirisch aufgestellte Abhängigkeit der Dichte eines flüssigen Stoffes von der Temperatur, welche von Saslawsky[1]) 1924 vorgeschlagen wurde, und auf die auf den ersten Blick unerwartete Abhängigkeit, welche von K. N. Schaposchnikow[2]) 1905 entwickelt ist, zu richten. Lezterer hat 1924[3]) die Ansichten von d'Heene und Traube über den kritischen Zustand durch Anwendung seiner Formel zu stützen versucht.

Die genannten Forscher glauben, daß sich die beiden Phasen, welche sich in ihren physikalischen Eigenschaften im kritischen Zustand wenig voneinander unterscheiden, in beliebigen Verhältnissen mischen können. Dieser Gedanke wird auch von Nernst teilweise vertreten.

Jedoch erweist sich die glänzende experimentelle Bestätigung der Formeln von Saslawsky und Schaposchnikow nur als eine neue Stütze der van der Waalsschen Gleichung, denn diese Formeln folgen aus ihnen und sind durch den Rahmen einer bestimmten Annäherung begrenzt. Deswegen muß man die Formeln mit einer gewissen Vorsicht anwenden, besonders bei Temperaturen, die nahe dem kritischen Zustand liegen.

---

[1]) ZS. f. phys. Chem. **109**, 111, 1924.
[2]) Ebenda **51**, 542, 1905.
[3]) ZS. Russ. Phys. Ges. **66**, 581, 1924.

§ 1. Die Hauptzustandsgleichungen eines Stoffes sind nach van der Waals die folgenden:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \tag{1}$$

$$a = 3 v_k^2 p_k = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_k^2}{p_k} \left(\frac{27}{64} = 0{,}4219\right), \tag{2}$$

$$b = \frac{1}{3} v_k = \frac{1}{8} \frac{R T_k}{p_k}. \tag{3}$$

Es bedeutet hier T die absolute Temperatur, T_k die kritische absolute Temperatur, v das spezifische Volumen, v_k das kritische spezifische Volumen und p_k den kritischen Druck.

Die Gleichung (1) kann man folgendermaßen umformen:

$$p - \frac{pb}{v} + \frac{a}{v^2} - \frac{ba}{v^3} = \frac{RT}{v},$$

oder wenn wir $\frac{1}{v} = \delta_t$ setzen und dabei die Größen a und b als streng konstant (was allerdings nicht ganz zutrifft) betrachten, so erhalten wir:

$$\delta_t^3 - \frac{1}{b}\delta_t^2 + \left(\frac{RT}{ab} + \frac{p}{a}\right)\delta_t - \frac{p}{ab} = 0. \tag{4}$$

Der Gleichung (4) kann man mittels der Umformung

$$\delta_t = y + \frac{1}{3b}$$

die folgende Gestalt geben:

$$y^3 - y\left[\frac{1}{3b^2} - \left(\frac{RT}{ab} + \frac{p}{a}\right)\right] - \left[\frac{2}{27b^3} - \left(\frac{RT}{ab} + \frac{p}{a}\right)\frac{1}{3b} + \frac{p}{ab}\right] = 0,$$

oder wenn wir

$$\frac{1}{3b^2} - \left(\frac{RT}{ab} + \frac{p}{a}\right) = q$$

und

$$\left[\frac{2}{27b^3} - \left(\frac{RT}{ab} + \frac{p}{a}\right)\frac{1}{3b} + \frac{p}{ab}\right] = r$$

setzen, erhalten wir

$$y^3 - qy - r = 0. \tag{5}$$

Im Sinne der van der Waalsschen Gleichung müssen in den Teilen der Isotherme, die von dem kritischen Zustand weit entfernt liegen, zwei Wurzeln der Gleichung (5) imaginär sein. Dies ist nur dann möglich, wenn q positiv ist und die Relation

$$\frac{r^2}{4} - \frac{q^3}{27} > 0 \tag{6}$$

gilt.

Nach den Kardanschen Formeln muß die reelle Wurzel der Gleichung (5) die folgende Gestalt haben:

$$y = \sqrt[3]{\frac{r}{2} + \sqrt{\frac{r^2}{4} - \frac{q^3}{27}}} + \sqrt[3]{\frac{r}{2} - \sqrt{\frac{r^2}{4} - \frac{q^3}{27}}}. \qquad (7)$$

Auf Grund der Ungleichung (6) können wir die folgende Umformung vornehmen: wir setzen

$$\frac{4}{27} \cdot \frac{q^3}{r^2} = \sin^2 \beta.$$

Dann bekommt die Gleichung (7) die folgende Gestalt:

$$y = \sqrt{\frac{r}{2}} \sqrt[3]{1 + \cos \beta} + \sqrt{\frac{r}{2}} \sqrt[3]{1 - \cos \beta},$$

oder

$$y = \sqrt{\frac{q}{3}} \left\{ \sqrt[3]{\frac{1 + \cos \beta}{\sin \beta}} + \sqrt[3]{\frac{1 - \cos \beta}{\sin \beta}} \right\}.$$

Eine einfache trigonometrische Umformung liefert für y die folgende Beziehung:

$$y = \sqrt{\frac{q}{3}} \left\{ \sqrt[3]{\frac{1}{\operatorname{tg} \frac{\beta}{2}}} + \sqrt[3]{\operatorname{tg} \frac{\beta}{2}} \right\},$$

oder wenn wir

$$\sqrt[3]{\operatorname{tg} \frac{\beta}{2}} = \operatorname{tg} \alpha$$

setzen, bekommen wir

$$y = \sqrt{\frac{q}{3}} \cdot \frac{2}{\sin 2\alpha}. \qquad (8)$$

Auf Grund der erhaltenen Relation und unter der Voraussetzung, daß

$$\delta_t = y + \frac{1}{3b}$$

ist, haben wir:

$$\delta_t = \frac{1}{3b} + \frac{2}{3b} \cdot \frac{1}{\sin 2\alpha} \sqrt{1 - \frac{3Rb}{a}(1 + \delta) T}.$$

Hier ist $\delta = \frac{Pb}{RT}$; mit Hilfe der Gleichungen (2) und (3), welche am Anfang dieses Paragraphen angeführt wurden, bekommt die erhaltene Gleichung die folgende Gestalt:

$$\delta_t = \delta_k \left(1 + \frac{2}{\sin 2\alpha} \sqrt{1 - \frac{8}{9 T_k}(1 + \delta) T} \right),$$

oder

$$\delta_t = \delta_k\left(1 + \frac{2}{\sin 2\alpha}\sqrt{\frac{\frac{9}{8}\frac{T_k}{(1+\delta)} - T}{\frac{9}{8}\frac{T_k}{1+\delta}}}\right),$$

und wir erhalten endlich, wenn wir $\frac{9}{8(1+\delta)}$ mit μ bezeichnen,

$$\delta_t = \delta_k\left(1 + \frac{2}{\sin 2\alpha}\sqrt{\frac{\mu T_k - T}{\mu T_k}}\right). \tag{9}$$

Die Gestalt der Gleichung (9) wird auch für den Fall ungeändert bleiben, wenn man den Teil der Isotherme nimmt, welcher drei reelle Wurzeln hat. In diesem Falle wird nur der Koeffizient neben der Wurzel gleich $2\sin\gamma$ sein, d. h. er wird im Mittel kleiner als 2 sein. Eine solche Möglichkeit wird dadurch bedingt, daß der Wert von q in Gleichung (5) immer positiv ist. r kann dabei positiv oder negativ sein, und nur der Bedingung

$$4q^3 > 27r^2$$

genügen.

Die Koeffizienten $\frac{2}{\sin 2\alpha}$ und μ in Gleichung (9) sind langsam mit der Temperatur veränderliche Funktionen, und nach den Rechnungen von Saslawsky sind sie in einem bestimmten Temperaturintervall konstant und gleich

$$\frac{2}{\sin 2\alpha} = 2{,}73$$

und

$$\mu = 1{,}05.$$

Die Universalität dieser Konstanten ist eine scheinbare; sie wird durch eine passende Wahl des Temperaturintervalls bestimmt; man kann immer aus der van der Waalsschen Gleichung ein solches Intervall herausgreifen, für welches die Näherung bei der Lösung der Gleichung dritter Ordnung für alle Flüssigkeiten dieselbe wird.

In solcher Weise zeigt unsere Rechnung, daß die Flüssigkeiten, für welche die Formel von Saslawsky, wenn auch nur in einem gewissen Temperaturintervall, anwendbar ist, auch den Beschränkungen, welche bei der Lösung dieser Aufgabe festgesetzt wurden, genügen.

Das Streben Saslawskys, Gesetzmäßigkeiten in den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Flüssigkeiten auf Grund seiner Formel aufzusuchen, wird wohl kaum zu einer glücklichen Lösung der Aufgabe führen.

Unsere Betrachtungen sind auch auf den Volumenausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten anwendbar.

§ 2. Wenn wir die Dichten zweier Flüssigkeiten bei solchen Temperaturen, für welche die $T_k - T$ gleich sind, betrachten, so werden wir auf Grund der Gleichung (9) folgendes schreiben können:

$$\frac{\delta_t - \delta_k}{\delta_k} : \frac{\delta'_t - \delta'_k}{\delta'_k} = \sqrt{\frac{(T_k \cdot \mu - T)\, T'_k \mu'}{\mu\, T_k (T'_k \mu' - T')}} \cdot \frac{\sin 2\alpha'}{\sin 2\alpha}.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung stellt eine langsam mit der Temperatur veränderliche Funktion dar, so daß man sie in einem gewissen Temperaturintervall als eine konstante Größe betrachten kann; wenn wir sie mit φ bezeichnen, erhalten wir:

$$\frac{\delta_t - \delta_k}{\delta'_t - \delta'_k} = \frac{\delta_k}{\delta'_k} \varphi,$$

woraus

$$\delta_t = \frac{\delta_k}{\delta'_k} \varphi \cdot \delta'_t + \delta_k (1 - \varphi) \tag{10}$$

folgt.

Die Formel (10) stimmt der Form nach mit der Formel von K. N. Schaposchnikow genau überein. Wenn wir die Größen $\frac{\delta_k}{\delta'_k}\varphi$ und $\delta_k(1-\varphi)$ entsprechend mit n und b (die Konstanten von Schaposchnikow) bezeichnen, so erhalten wir:

$$\delta_k = n\,\delta'_k + b. \tag{11}$$

Die Größen n und b sind derartige Funktionen der Temperatur, daß bei der kritischen Temperatur die Ausdrücke (10) und (11) identisch werden.

Die Berechnung der kritischen Dichte einer gegebenen Flüssigkeit nach dieser Formel mittels der bekannten Dichte einer anderen muß natürlich beträchtliche Abweichungen liefern. Diese Abweichungen sind dadurch bedingt, daß die variable Größe φ in einem gewissen Temperaturintervall als konstant angenommen wird. In der unten mitgeteilten

	δ_k		δ'_k		n	b
	ber.	beob.				
Isopentan . .	0,2341	0,2343	n-Pentan . .	0,2323	1,007	0,0003
n-Heptan . .	0,2383	0,2341	n-Pentan . .	0,2323	0,9636	0,0155
Diisopropyl .	0,2402	0,2411	n-Heptan . .	0,2341	1,013	0,0031
Diisobutyl . .	0,2719	0,2735	Diisopropyl .	0,2411	1,085	0,01013
Neon	0,1890	0,4835	n-Pentan . .	0,2323	0,2071	0,1401

Tabelle ist ein Vergleich der experimentellen Werte der kritischen Dichte mit den nach der Formel (11) berechneten angestellt. Aus der Tabelle ist auch ersichtlich, in welchen Fällen und in welchem Maße die veränderliche Größe φ als konstant angenommen werden kann.

Die erhaltenen Resultate erwecken das Bedenken, ob die Schlüsse von K. N. Schaposchnikow, welche er in seiner Arbeit „Zur Existenz der kritischen Dichte“ [1]) über den kritischen Zustand gezogen hat, richtig sind.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, 17. Februar 1926.

---

[1]) ZS. Russ. Phys. Ges. **66**, 581, 1924.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Kathodenzerstäubung.

I. Die elektrochemische Zerstäubung.

Von **A. Güntherschulze.**

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1926.)

Es wird die Kathodenzerstäubung von 24 Elementen in Wasserstoff zunächst qualitativ untersucht. Dabei zeigen sich bei C, Se, Te, As, Sb, Bi besondere Erscheinungen, als deren Ursache eine elektrochemische Kathodenzerstäubung erkannt wird. Ein systematischer Vergleich dieser Sondererscheinungen mit den normalen ergibt folgendes: 1. Normal: Das zerstäubte Metall schlägt sich bei Drucken von der Größenordnung 1 mm an den Gefäßwänden dicht über der Kathode nieder. Elektrochemisch: Die Gefäßwand dicht über der Kathode bleibt vom Niederschlag völlig frei. Dieser verteilt sich über die entfernteren Teile der Gefäßwand bis in die Nähe der Anode. 2. Normal: Wird die Anode der Kathode genähert, so nimmt die zerstäubte Menge stark zu und ist bei dem geringsten möglichen Elektrodenabstand am größten. Elektrochemisch: Die zerstäubte Menge ist vom Elektrodenabstand praktisch unabhängig. 3. Normal: Die Abhängigkeit der zerstäubten Menge vom Kathodenfall wird durch eine Gerade dargestellt, die beispielsweise bei Cu die Abszissenachse bei 300 V, dem normalen Kathodenfall des Cu, schneidet. Elektrochemisch: Beim normalen Kathodenfall ist noch eine beträchtliche Zerstäubung vorhanden. Sie ist bei As sehr groß, bei Sb mittelgroß, bei Bi am geringsten. 4. Normal: Die Zerstäubung findet nur an der Kathode statt. Elektrochemisch: Die Elemente zerstäuben, auch wenn sie ohne Verbindung mit den Elektroden in die Entladungsbahn gelegt werden oder wenn sie als Anoden verwendet werden; ein Zeichen, daß das Vorhandensein von Wasserstoffionen für die Zerstäubung genügt. 5. Bei steigendem Kathodenfall tritt zu der elektrochemischen Zerstäubung die normale hinzu. Bei hohem Kathodenfall überwiegt die letztere.

Die Kathodenzerstäubung läßt sich ohne Schwierigkeiten an 25 bis 30 Elementen und in etwa 8 verschiedenen Gasen messen, so daß sich 200 bis 240 Kombinationen ergeben, von denen bisher nur ein ganz geringer Teil durchgemessen worden ist. Die Parameter der Erscheinung sind 1. Kathodenmaterial M, 2. Gas G, 3. Kathodenfall V_k, 4. Stromstärke i, 5. Stromdichte j, 6. Einschaltdauer t, 7. Gasdruck p, 8. Dicke des Fallraumes d, 9. Art der Auffangung der Zerstäubungsprodukte A.

Die gemessene zerstäubte Gewichtsmenge wird im folgenden q, die auf die Amperestunde umgerechnete Gewichtsmenge Q, beide in Milligramm gerechnet, genannt.

I. Die bisherigen Messungen.

Die bis 1912 ausgeführten Messungen sind von Kohlschütter[1]) sorgfältig und ausführlich zusammengestellt worden, so daß ich mich hier kurz fassen kann. Zunächst gibt die folgende Tabelle 1 eine Übersicht über sämtliche bisherigen quantitativen Messungen. Sie zeigt, daß alle Forscher nur eine sehr geringe Zahl der möglichen Kombinationen untersucht haben, daß die Zerstäubung einer großen Anzahl häufiger Metalle überhaupt noch nicht gemessen worden ist und daß der Zusammenhang zwischen den wichtigsten Größen der Glimmentladung, dem Fallraum,

Tabelle 1.

Autoren	M	G	Maximales V_k Volt	i mA	Sonstige Parameter
Holborn und Austin	Cu, Ag, Au, Al, Bi, Sb, Fe, Ni, Pt, Pd, Rh	Luft (H_2)	2600	0,6	—
Kohlschütter und seine Schüler	Cu, Ag, Au, Ni, Pt, Pd	N_2, Ar	2000	0,7	i und Gefäßform variiert
„	Cu, Ag, Au, Al, Fe, Pt	H_2, He, N_2, O_2, Ar	—	Induktor	—
Research Staff of the General Electric Co.	W	H_2, He, N_2, Ne, Hg, Ar	700	0,0002 bis 0,002	p

dem Glimmlicht, dem Faradayschen Dunkelraum usw. überhaupt noch nicht untersucht worden ist.

1. Kathodenmaterial und Spannung. A. Holborn und Austin[2]). Bei 0,6 mA und 30 Minuten Einschaltdauer ist in Luft die zerstäubte Menge

$$q = 0{,}001\,63\,\frac{A}{n}(V - 495)\,\text{mg} \cdot 10^{-2} \text{ bei Ag}^3\text{), Pt, Ir, Cu, Ni} \quad (1)$$

$$q = 0{,}001\,87\,\frac{A}{n}(V - 495)\,\text{mg} \cdot 10^{-2} \text{ bei Ag}^3\text{), Bi, Pd, Sb, Rh.} \quad (2)$$

Dabei ist A das Atomgewicht des Kathodenmaterials, n seine chemische Wertigkeit, V der Kathodenfall.

Aus der Formel folgt, daß die Zerstäubung bei 495 Volt beginnt. Doch geben Holborn und Austin ausdrücklich an, daß auch schon bei

[1]) V. Kohlschütter, Jahrb. d. Radioakt. **9**, 355, 1912.

[2]) L. Holborn und L. Austin, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **4**, 101, 1904.

[3]) Ag folgt bald der einen, bald der anderen Formel.

niedrigerer Spannung eine geringe, quantitativ nicht meßbare Zerstäubung vorhanden ist.

Al und Fe passen nicht in die Formeln. Sie zeigen eine ganz geringe Zerstäubung.

B. Kohlschütter[1]). In Ar und N_2 gilt ebenfalls die Gleichung

$$q = C\frac{A}{n}(V - S), \tag{3}$$

wobei Kohlschütter die Spannung, bei der die Zerstäubung merklich zu werden beginnt, den „Schwellenwert" S der Zerstäubung nennt.

Die folgende Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die n-Werte, die angenommen werden müssen, wenn die Formeln einigermaßen stimmen sollen.

Tabelle 2.

Metall	Holborn und Austin Luft	Kohlschütter N_2	Kohlschütter Ar	Normale chemische Wertigkeit
Cu	2	2	1	2
Ag	2	1	1	1
Au	1	2	1	1; 3
Sb	3	—	—	3
Bi	2	—	—	3
Ni	3	4	2	2
Pt	2	3	2	2; 4
Pd	2	2	1	2; 4
Ir	4	—	—	2; 3; 4
Rb	3	—	—	3

Die Zahlen der Tabelle 2 erwecken lebhafte Bedenken gegen das Verfahren der Darstellung.

Ferner gibt Kohlschütter an, daß es nicht nur einen unteren Schwellenwert S der Zerstäubung, sondern auch einen oberen Grenzwert gibt, dem die Zerstäubung bei steigender Spannung zustrebt. Es ist aber nicht zu ersehen, welche Versuchsergebnisse ihn zu dieser Feststellung veranlaßt haben.

C. Research Staff der G. E. C.[2]). Es wird die Zerstäubung eines W-Drahtes, der das Gitter einer Elektronenröhre bildet, aus seiner Widerstandszunahme bestimmt. Die Methode erlaubt bereits ganz außerordentlich geringe Gewichtsabnahmen quantitativ zu ermitteln. Es zeigt sich, daß q regelmäßig mit der Energie der positiven Ionen zunimmt und

[1]) l. c.

[2]) Research Staff of the General Electric Company, London. Phil. Mag. **45**, 98, 1923.

bereits merklich ist, wenn die Energie nicht viel größer ist als die zum Ionisieren des Gases erforderliche Energie, also weit unterhalb des normalen Kathodenfalls. In dessen Nähe ist keine unstetige Änderung der Zerstäubungsmenge zu bemerken. Oberhalb des normalen Kathodenfalls wird ebenfalls die Formel (3) bestätigt.

2. Gasart. A. Holborn und Austin sowie Kohlschütter geben übereinstimmend an, daß sich in H_2 keine sicheren Werte gewinnen lassen. Kohlschütter schiebt diese Erscheinung darauf, daß der obere Grenzwert in H_2 sehr niedrig liegt und zu starker Streuung der Werte führt.

B. Kohlschütter gibt an, daß q mit dem Atomgewicht der Gase zunimmt.

Die G. E. C.-Forscher geben die ganz ähnliche Reihe H_2, He, N_2, Ne, Hg, Ar.

3. Stromstärke und Zeit. q proportional $i.t$.

4. Druck und Temperatur. Ohne Einfluß.

5. Theorien. A. Verdampfungstheorie. Aufgestellt von Hittorf[1]: Die Metalle verdampfen bei dem geringen Gasdruck schon unter der Glühtemperatur infolge lokaler Überhitzung. Modernisiert von Stark[2]: Die Kationen übertragen durch Stoß so große Energien auf die getroffenen Atome, daß diese aus dem Gitter herausfliegen.

Angenommen und weiter ausgebaut von Kohlschütter[3]: Die frei gewordenen Atome bilden ein Pseudogas. Sobald sie miteinander zusammenstoßen, bleiben sie aneinander hängen und bilden Metallstaub, der aus Teilchen kolloidaler Größe besteht. Ein Teil des Staubes fällt auf die Kathode zurück, ein Teil wird fortgeführt. Kohlschütter versucht mit diesen Grundannahmen die ganze Erscheinung der Zerstäubung zu erklären.

Zu einer quantitativen Theorie erhoben von Holst[4]: Um ein Atom aus der Metalloberfläche freizumachen, ist eine kinetische Energie $\varepsilon = \frac{\lambda}{N}$ nötig, wenn λ die Verdampfungswärme und N die Loschmidtsche Zahl ist.

So lange die Wärmebewegung klein ist, kann das Metallatom die Kathode nur dann verlassen, wenn $\frac{1}{2} m v^2 > \varepsilon$ ist (m Masse des Metallatoms, v seine Geschwindigkeit). Hat nun das Ion die Masse m_1 und die Geschwindigkeit v_1, so folgt

$$\frac{1}{2} m \frac{4 m_1^2}{(m_1 + m)^2} v_1^2 > \varepsilon.$$

---

[1]) Hittorf, Wied. Ann. **21**, 126, 1884.
[2]) J. Stark, ZS. f. Elektrochem. **15**, 509, 1909.
[3]) Kohlschütter, l. c.
[4]) G. Holst, Physica **4**, 68, 1924.

Darf die Annahme gemacht werden, daß $\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = e V$, wo V die vor der Kathode gemessene Spannung ist, d. h. durchläuft das Ion die Spannung V, ohne durch Zusammenstöße Energie zu verlieren, so gilt

$$V > \frac{\varepsilon}{4e} \frac{(m_1 + m)^2}{m m_1}.$$

In manchen Fällen ist jedoch die Zerstäubung wesentlich geringer, als sich aus dieser Theorie ergibt. Der Grund dafür ist nach Holst darin zu suchen, daß kleine Ionen in Metalle mit großen Gitterabständen eindringen können und infolgedessen ihre Energie erst in der Tiefe statt in der Oberfläche abgeben. Dieses soll einerseits bei He, andererseits bei Al der Fall sein (siehe ähnliche Überlegungen bei Kohlschütter). Daß Al in Ar stark zerstäubt wird, soll daher rühren, daß das Ar-Atom zu dick ist, um in die Al-Gitter einzudringen. (Demgegenüber schiebt Kohlschütter in diesem Falle das Zerstäuben auf Oxydfreiheit, die schwache Zerstäubung in den anderen Gasen auf eine Oxydschicht.)

B. Sprengtheorie. Ältere Form: Berliner[1]). Die Zerstäubung kommt dadurch zustande, daß okkludierte Gase bei ihrem Austritt aus der Oberfläche Metallteilchen mechanisch mitreißen.

Neuere Form: V. Bush und G. C. Smith[2]). Die Kationen werden in die Kathode hineingeschossen, dringen in eine Tiefe von etwa 0,01 μ ein, reichern sich dort an und kommen auf so gewaltige Drucke, daß mikroskopische Explosionen entstehen, die Metallstäubchen mit großer Gewalt emporschleudern.

C. Elektrochemische Theorie. Durch das Äquivalentgesetz der Formel (3) nahegelegt. Von Kohlschütter aufgestellt, aber bald darauf wieder verlassen: Ein auf die Kathode zufliegendes Kation hat eine weit größere Energie, als die Atome selbst bei den höchsten Temperaturen besitzen. Es vermag mit Hilfe dieser Energie endotherme flüchtige Metallgasverbindungen zu bilden, die alsbald unter Abscheidung von Metall wieder zerfallen.

Das sind in kurzen Stichworten die bisherigen Messungen und Theorien der Kathodenzerstäubung. Auf viele Einzelheiten wird bei Besprechung der eigenen Versuche näher einzugehen sein.

Die kurze obige Zusammenstellung dürfte hinreichend die erstaunliche Tatsache beleuchten, daß hier ein sehr eigentümliches Gebiet der Physik, das auch in der Technik häufig angewandt wird, nach hoffnungs-

---

[1]) A. Berliner, Wied. Ann. **33**, 291, 1888.

[2]) V. Bush und G. C. Smith, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **41**, 627, 1922.

vollen, aber unzureichenden Anfängen seit 1912 mit einziger Ausnahme der Untersuchung der G. E. C. vollständig liegen geblieben und, man könnte fast sagen, wissenschaftlich vergessen worden ist.

II. Die eigenen Messungen.

1. Die Meßmethode. Bei gegebener Kathodenoberfläche steigt der Kathodenfall mit abnehmendem Gasdruck und zunehmender Stromstärke. Je geringer der Gasdruck, um so größer die Gefahr der Verunreinigung durch Fremdgase, die infolge der Erwärmung aus der Kathode und den Gefäßwänden austreten.

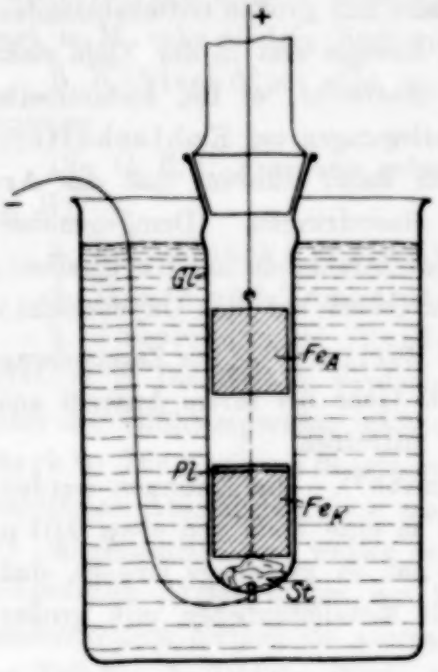


Fig. 1.

Der Fallraum, das Glimmlicht und der Faradaysche Dunkelraum bilden sich bei erträglicher Gefäßgröße nur bei nicht zu geringen Drucken ungestört aus. Alle drei sind aber für die Erscheinung der Zerstäubung wichtig.

Also möglichst hoher Gasdruck. Also hohe Stromstärke. Infolgedessen starke Energieabgabe an die Kathode. Also energische Kühlung der Kathode. Oberfläche der Kathode 7 cm². Größenordnung der Stromstärke: 50 mA. Größenordnung von q: 25 mg.

Das führte zu der Gefäßform der Fig. 1. *Gl* ist ein Glasrohr von 31 mm lichter Weite und einem Verbindungsschliff in der Mitte. In den Boden des unteren Teiles ist ein Platindraht eingeschmolzen. Darauf Stanniol *St* zur elektrischen Verbindung, darauf massiver Eisenzylinder Fe_K von 3 cm Höhe, darauf die Metallplatte *Pl* aus dem Versuchsmetall, darüber, in der Höhe durch einen nicht gezeichneten Schliff verstellbar, der massive Eisenzylinder Fe_A als Anode. Die untere Gefäßhälfte in Eiswasser zur Kühlung. Kühlung von *Pl* durch Fe_K, das seine Wärme durch die Glaswand an das Eiswasser abgab. Die zerstäubende Platte wurde vor jedem Versuch neu und in stets gleicher Weise abgeschmirgelt.

2. Die räumliche Verteilung des Niederschlags. Um einen Überblick zu bekommen, wo sich die zerstäubte Substanz niederschlägt, wurde auf die Kathode eine ebene rechteckige Glasplatte hochkant aufgesetzt, deren Breite gleich dem inneren Durchmesser des Gefäßes war,

so daß sie den Innenraum in zwei gleiche Teile teilte. Die Anode wurde so weit gesenkt, daß sie auf der Glasplatte ruhte. Die Glasplatte war stets 6 cm hoch. Es setzte sich dann der Niederschlag teils auf der Glasplatte, teils ringsum auf der Gefäßwand über der Kathode ab. Die Glasplatte wurde durch die Glimmentladung stark erhitzt, die Gefäßwand

Fig. 2.

wurde vom umgebenden Eiswasser kalt gehalten. Bei einer Betriebsspannung von 1200 Volt wurde der Strom auf 40 mA und der Gasdruck so einreguliert, daß die gesamte Spannung im Entladungsrohr 850 Volt betrug, was einem Kathodenfall von 770 Volt entsprach. Der Gasdruck war also bei sämtlichen Versuchen gleich. Die einzige Ausnahme bildet der Versuch mit Ag, bei dem der Gasdruck nur halb so groß war, wie bei den anderen. Die Versuchsdauern wurden so bemessen, daß sich ein kräftiger Niederschlag ergab. Sie lagen zwischen 12 und 45 Minuten. Die nach dem Versuch herausgenommenen Glasplatten gaben ein unmittelbar anschauliches Bild der Stärke und Verteilung des Niederschlags. Sie wurden neben- und übereinander auf eine große Glasplatte gelegt und im durchscheinenden Lichte photographiert. Fig. 2 ist diese Photographie. Die Kathodenplatten wurden vor und nach dem Versuch gewogen. Tabelle 3 enthält die Mengen Q in mg/Ampstd. sowie die Einschaltungsdauern.

Die direkte Beobachtung der Bildung des Niederschlags zeigte, daß sich bei fast allen Stoffen bei weitem der stärkste Niederschlag ziemlich genau in der Dicke des optischen Fallraums mit ziemlich scharfer Kante nach dem Glimmlicht zu bildete. Erst wenn der Niederschlag in dieser Zone eine beträchtliche Dicke erreicht hatte, wurde er auch weiter oben so dick, daß er deutlich sichtbar wurde. Bei längerer Einschaltungsdauer wurde dieser Unterschied wieder verwischt, weil der Niederschlag sowohl unten wie weiter oben undurchsichtig wurde. Deshalb ist diese Eigentümlichkeit der Niederschlagsbildung auf den meisten Platten der Fig. 2 nicht zu erkennen. Die Dicke des Fallraums betrug in dem Maßstab der Fig. 2 nicht ganz 0,6 mm.

Tabelle 3.
Kathodenzerstäubung in Wasserstoff, mit eingefügter Glasplatte.

Metall	t Min.	i mA	Q mg/Ampstd.	$\frac{Q}{A}$
W	30	44,5	57	0,31
Mo	30	45,0	56	0,58
Cr	25	35,0	27	0,51
Ta	30	42,0	16	0,09
Al	30	43,6	29	1,05
Mg	22	68,3	9	0,38
Mn	40	48,0	38	0,69
C	45	39,5	262	22
Tl	15	32,4	1080	5,3
Pb	25	42,2	400	1,9
Sn	30	43,8	196	1,7
Ni	30	56,0	65	1,11
Co	33	35,0	56	0,95
Fe	40	40,8	68	1,21
Au	30	30,2	460	2,34
Ag	15	42,5	740	6,8
Cu	32	36,2	300	4,7
Bi	15	39,2	1470	7,0
Sb	15	38,2	890	7,4
As	12	35,0	1100	15,3
Te	5	120	(1200)	(9,4)
Cd	23	45,1	32	0,29
Zn	12	29,0	340	5.2

Fig. 2 und Tab. 3 zeigen, daß die Zerstäubung bei Mg, Ta, Al besonders schwach ausgeprägt ist. Kohlschütter, der bei Al in Luft die gleiche Beobachtung machte, führt als Grund der Erscheinung die Tatsache an, daß sich auf Al selbst unter der stark reduzierenden Wirkung von Wasserstoffionen eine Oberflächenhaut von Aluminiumoxyd halte, die die geringe Zerstäubung bedinge. Für Ta und Mg würde dann das

gleiche gelten. Allerdings entsteht sogleich die weitere Frage, weshalb denn Oxyde sehr viel weniger zerstäuben.

Ebenfalls noch recht gering ist die Zerstäubung bei W, Mo, Cr, Mn, Cd und den Metallen der Eisengruppe, ohne daß hier eine Oxydschicht anzunehmen ist. Die übrigen Metalle zeigen eine wesentlich stärkere Zerstäubung. Ganz abweichende und auffällige Erscheinungen treten dann in schwachem Maße bei C und stark ausgeprägt bei As, Bi, Sb und Te auf. Q ist auffällig groß und der Niederschlag reicht bis in die unmittelbare Nähe der Anode, wobei ganz charakteristische Formen innegehalten werden.

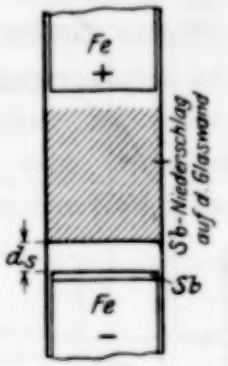


Fig. 3.

Noch auffälliger als die Erscheinungen an der Glasplatte ist bei diesen Metallen die Verteilung des Niederschlages auf der gekühlten Gefäßwand. Auf den Gefäßwänden bleibt nämlich oberhalb der Kathode eine Zone von der Dicke d_s vom Niederschlag vollkommen frei. Dann setzt der Niederschlag plötzlich mit scharfer Kante in voller Stärke ein und setzt sich bis in die Nähe der Anode fort. Die Breite d_s scheint in konstantem Verhältnis zur Dicke des Fallraumes zu stehen, und zwar gilt ungefähr $d_s = 1{,}5\,d$, wenn d die optische Dicke des Fallraumes ist (Fig. 3).

Nun sind gasförmige, leicht zersetzliche Wasserstoffverbindungen von C, As, Sb, Te bekannt. Also lag die Vermutung sehr nahe, daß hier in der Tat eine elektrochemische Zerstäubung vorliegt, indem die auf die Kathode aufprallenden Wasserstoffionen die betreffenden Wasserstoffverbindungen bilden, die dann in den Gasraum hinein diffundieren und dort durch den Stoß der Elektronen oder positiven Ionen wieder zerlegt werden, worauf sich das Metall auf der nächsten festen Wand niederschlägt.

Es wurden deshalb Parallelversuche mit diesen Metallen und einem Metall, bei dem eine elektrochemische Zerstäubung nicht zu erwarten war, angestellt, um die charakteristischen Erscheinungen beider Arten von Zerstäubung möglichst scharf zu fassen.

Die elektrochemische Kathodenzerstäubung. Die meisten Versuche über die elektrochemische Zerstäubung wurden mit Sb angestellt, das die Erscheinung am besten zeigte. Als Vergleichsmetall wurde in erster Linie Cu, in zweiter Ag gewählt.

A. Der Einfluß des Abstandes d_a der Anode von der Kathode auf Q. Kohlschütter hat die Vermutung aufgestellt, daß

ein Teil des Metallstaubes, den das von der Kathode zerstäubte Pseudogas bildet, wieder auf die Kathode zurückfällt. Ist diese Vermutung richtig, so ist zu erwarten, daß von der Anode ein um so größerer Teil der zerstäubten Menge aufgefangen wird, Q also um so größer wird, je näher die Anode an die Kathode herangebracht wird. Voraussetzung ist dabei natürlich, daß die übrigen Parameter, vor allem der Kathodenfall, konstant gehalten werden. Das führt zu der Frage der Abhängigkeit des Kathodenfalles vom Abstand Anode–Kathode. In Fig. 4 ist der Zusammenhang zwischen Elektrodenabstand und Gesamtspannung des Entladungsrohres für Fe-Kathoden in Wasserstoff bei normalem Kathodenfall (unterste Kurve) und anomalem Kathodenfall verschiedenen Grades wiedergegeben. Die eigentümliche Form der Kurve des normalen Kathodenfalles erklärt sich daraus[1]), daß bei Annäherung der Anode zwischen 35 und 18 mm Abstand der Spannungsverlust in der positiven Säule allmählich abfällt, dann zwischen 18 und 15 mm der Anodenfall ziemlich plötzlich verschwindet, zwischen 15 und 5 mm die Spannung allein durch den normalen Kathodenfall gebildet wird und dieser dann, sobald der Raum zwischen den Elektroden zur hinreichenden Bildung von Ionen nicht mehr ausreicht, bei weiterer Annäherung der Anode sehr schnell steigt. Das Verschwinden des Anodenfalles ist vom Erlöschen der Anodenglimmhaut begleitet. Im Gebiet des anomalen Kathodenfalles treten zwei neue Eigentümlichkeiten hinzu. Erstens ist nämlich die Spannungsänderung beim Verschwinden des Anodenfalles

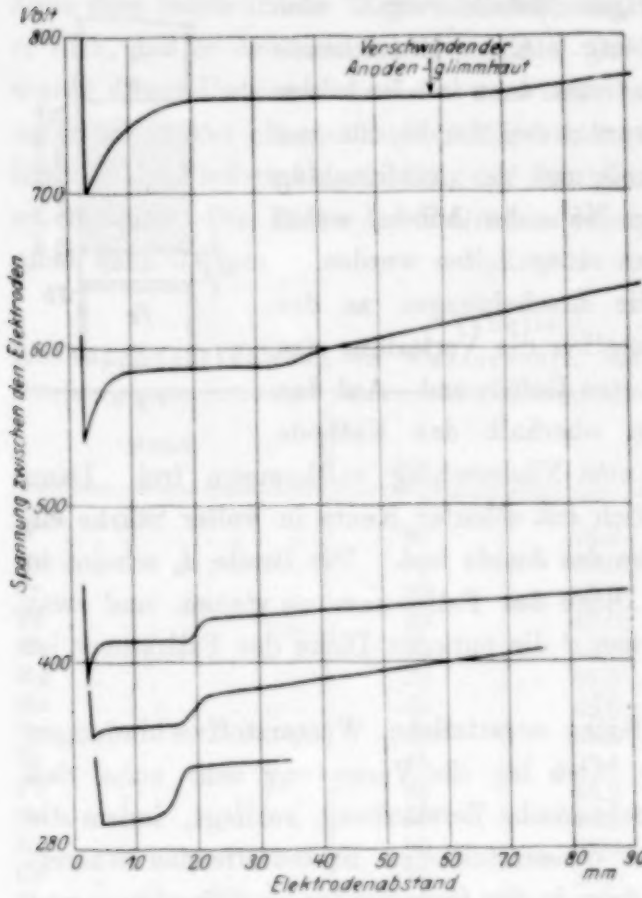


Fig. 4.

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **30**, 175, 1924.

um so weniger ausgeprägt, je höher der anomale Kathodenfall ist, während das Erlöschen der Anodenglimmhaut scharf bleibt. Bei der obersten Kurve ist der Abstand, in welchem der Anodenfall verschwindet, schon nicht mehr aus dem Verlauf der Kurve, sondern nur noch aus dem Verschwinden der Glimmhaut zu ermitteln. Zweitens tritt, unmittelbar bevor die Spannung bei zu geringem Elektrodenabstand schnell ansteigt, ein plötzliches Absinken der Spannung auf, das um so ausgeprägter ist, je höher der anomale Kathodenfall ist. Dieses Absinken ist außerordentlich scharf und schlägt ganz plötzlich in den sehr schnellen Spannungsanstieg um. Da schon vorher die Spannung gleich dem Kathoden-

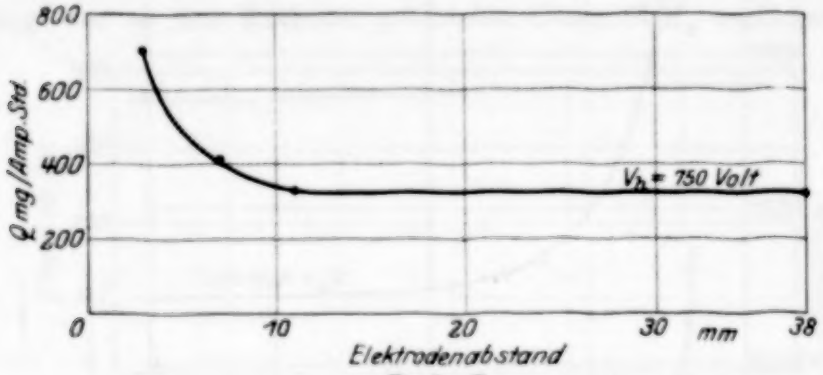


Fig. 5. Cu.

fall geworden ist, kann es sich hier nur um ein plötzliches Abfallen des Kathodenfalles selbst handeln. Es ist meines Wissens bisher noch nicht beobachtet.

Sobald sich die Anode in dem schnell ansteigenden Spannungsast befindet, hat sie die größte Nähe der Kathode erreicht, die bei gegebenem Kathodenfall und gegebenem Gasdruck überhaupt erreichbar, ist. Es ist auf keine Weise möglich, ohne Änderung dieser beiden Größen näher an die Anode heranzukommen.

Wird nun Q in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand ermittelt, so ergibt sich das in Fig. 5 für Cu, in Fig. 6 für Ag wiedergegebene Bild; aus beiden folgt übereinstimmend: wird die Anode von großem Abstand ausgehend der Kathode genähert, so ist zunächst Q vom Elektrodenabstand unabhängig. Die gesamte zerstäubte Menge geht zur Gefäßwand. Von einer bestimmten Entfernung an beginnt jedoch Q erst langsam, dann immer schneller anzusteigen, bis die Kurve plötzlich bei A abbricht, weil es nicht möglich ist, noch näher an die Kathode heranzukommen; die ganz überwiegende Menge des zerstäubten Metalles befindet sich jetzt auf der Anode. Der Verlauf der Kurve erweckt durchaus die Vorstellung, daß sich noch beträchtlich größere Zerstäubungswerte er-

geben würden, wenn es gelänge, näher an die Kathode heranzukommen, daß also die Kohlschüttersche Vermutung, daß ein Teil der zerstäubten Metallmenge wieder auf die Kathode gelangt, durchaus richtig ist.

Angesichts der Kurven der Fig. 5 und 6 erhebt sich die Frage, wie denn beim Vergleich verschiedener Materialien Q zu definieren ist. Offenbar ist der bei größerem Elektrodenabstand konstante Betrag von Q von der Entfernung der Gefäßwände abhängig, zu denen sich die gesamte

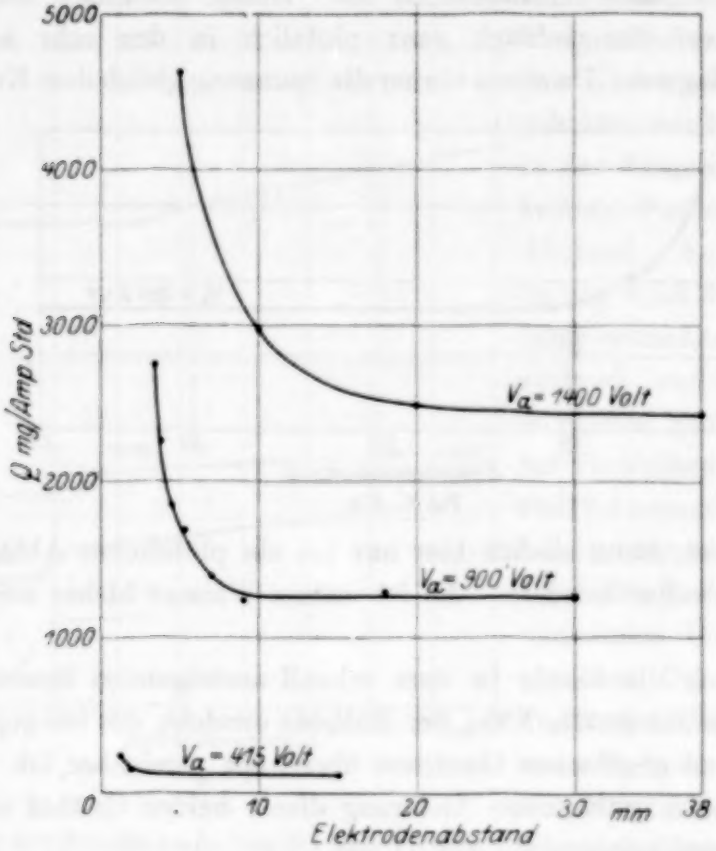


Fig. 6. Ag.

zerstäubte Menge in diesem Falle begeben muß, also keine Funktion des Kathodenmetalles allein. Je kleiner die zerstäubende Oberfläche und je enger sie von den Gefäßwänden umgeben ist, je geringer der Druck ist, um so mehr wird dieser horizontale Teil der Kurve in die Höhe rücken und sich dem Punkte A nähern. Die Messung von Q im Punkte A scheint auf den ersten Blick wegen der schnellen Änderung von Q mit dem Abstand unzweckmäßig. Eine nähere Überlegung ergibt jedoch, daß sich Q in diesem Punkte sehr gut messen läßt. Stellt man nämlich auf diesen Punkte dadurch ein, daß man sich in das Gebiet der sehr schnell ansteigenden Spannung der Kurve der Fig. 4 begibt, so befindet

man sich gerade wegen der Steilheit dieser Kurve stets sehr scharf in der Stellung der größtmöglichen Nähe und bekommt bei Wiederholung der Versuche stets mit guter Genauigkeit die gleichen Werte von Q. Auf diese Weise sind bei Cu die Werte von Q als Funktion des Kathodenfalles gemessen (Fig. 9).

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn $Q = f(d)$ bei einem elektrochemisch zerstäubenden Metall aufgenommen wird. In Fig. 7 ist diese Kurve für Sb aufgenommen. Fig. 7 zeigt, daß in diesem Falle Q von vornherein von d fast unabhängig ist, vielleicht mit d ein wenig ansteigt. Hieraus folgt, daß in dem Fallraum nicht die Bedingungen für die Zersetzung des an der Kathode gebildeten Gases SbH_3 vorliegen, sondern

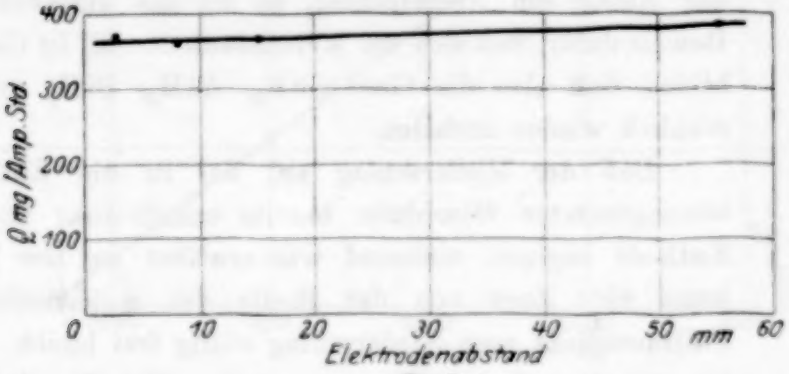


Fig. 7.

daß diese Zersetzung, wie es ja auch die Art des Niederschlages an der gekühlten Gefäßwand zeigt, erst im negativen Glimmlicht beginnt. Erst hier kann also auch der Metallstaub sich bilden.

Sobald sich aber der Metallstaub gebildet hat, tritt eine für das Verständnis der Zerstäubungsvorgänge ganz allgemein sehr wichtige Erscheinung ein. Von verschiedenen Forschern[1]) ist gezeigt worden, daß sich Sonden, die in ein Gas gebracht werden, in welchem sich sowohl Kationen wie Elektronen in vergleichbarer Menge befinden, infolge der außerordentlich viel größeren Beweglichkeit der Elektronen auf ein um so höheres negatives Potential aufladen, je größer die Geschwindigkeit der Elektronen ist. Das gilt natürlich nicht nur für Sonden, sondern für jeden in ein solches Gas gebrachten festen Körper, also auch für den Metallstaub. Der im Glimmlicht, im Faradayschen Dunkelraum, in der positiven Säule vorhandene Metallstaub ist stets einige Volt negativ gegen das Potential seines Ortes aufgeladen. Also folgt der Metallstaub

[1]) Zum Beispiel I. Langmuir, Science **58**, 290, 1923; W. Schottky und I. v. Issendorff, ZS. f. Phys. **26**, 85, 1924.

den Linien des elektrischen Feldes. Dieses hat aber in einem Entladungsrohr der benutzten Art den in Fig. 8 angedeuteten Verlauf. Dieser Kraftlinienverlauf ist dadurch hervorgerufen, daß an der Gefäßwand die Kationen und Elektronen sich neutralisieren, unmittelbar über der Gefäßwand also die Ionendichte Null ist und infolgedessen eine Querdiffusion beider Ionenarten von der Achse des Rohres zur Wand besteht. Aus Fig. 8 folgt, daß, wenn sich der Metallstaub unmittelbar über der Kathode bildet, er sich nur innerhalb einer ganz bestimmten Zone z auf der Gefäßwand niederschlagen kann. Etwa bis zur Anode zu gelangen, ist für ihn völlig unmöglich.

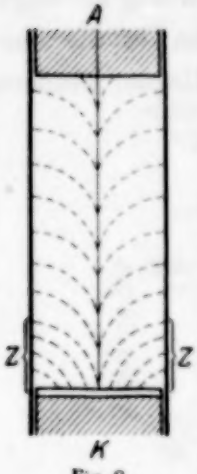


Fig. 8.

Findet sich also wie bei Sb, As, Bi bis in die Nähe der Anode ein Niederschlag, so ist das umgekehrt ein Beweis dafür, daß sich der Metallstaub überall im Gasraum bildet, daß also die Gase SbH_3, AsH_3, BiH_3 erst allmählich wieder zerfallen.

Daß der Niederschlag auf der in die Entladung hineingesetzten Glasplatte bereits unmittelbar über der Kathode beginnt, während wie erwähnt auf der Gefäßwand eine Zone von der Breite der anderthalbfachen Fallraumdicke vom Niederschlag völlig frei bleibt, dürfte ein rein thermisches Phänomen sein. Die Glasplatte im Innern der Entladung wird sehr heiß (so heiß, daß sie vielfach springt), während die vom Kühlwasser bespülte Gefäßwand kalt bleibt. Erhitzung beschleunigt aber die Zersetzung der Gase SbH_3 usw. außerordentlich.

B. $Q = f(V_a)$. Wie bereits erwähnt, befand sich bei diesen Versuchen die Anode stets in größtmöglicher Nähe der Kathode, das heißt, es wurde im steil ansteigenden Ast der Kurve der Fig. 4 gearbeitet. Die Ergebnisse sind für Cu in Tabelle 4 und Fig. 9 dargestellt. Nach Fig. 9 zeigt diese Kurve $Q = f(V_a)$ einen erstaunlich geradlinigen Verlauf. Rückwärts bis zur Abszissenachse verlängert, würde die Gerade diese

Tabelle 4. Kupfer in Wasserdampf.

V_a Volt	Q mg/Ampstd.	V_a Volt	Q mg/Ampstd.
312	49,3	881	813
395	127	1005	1047
475	274	1290	1423
609	480	1896	2350
750	706	2535	3370

bei 300 Volt schneiden. Das ist gerade der normale Kathodenfall des Cu in H_2.

Bis zum höchsten benutzten Kathodenfall von 2535 Volt zeigt sich nicht die geringste Andeutung für ein Umbiegen der Kurve zur Abszissen-

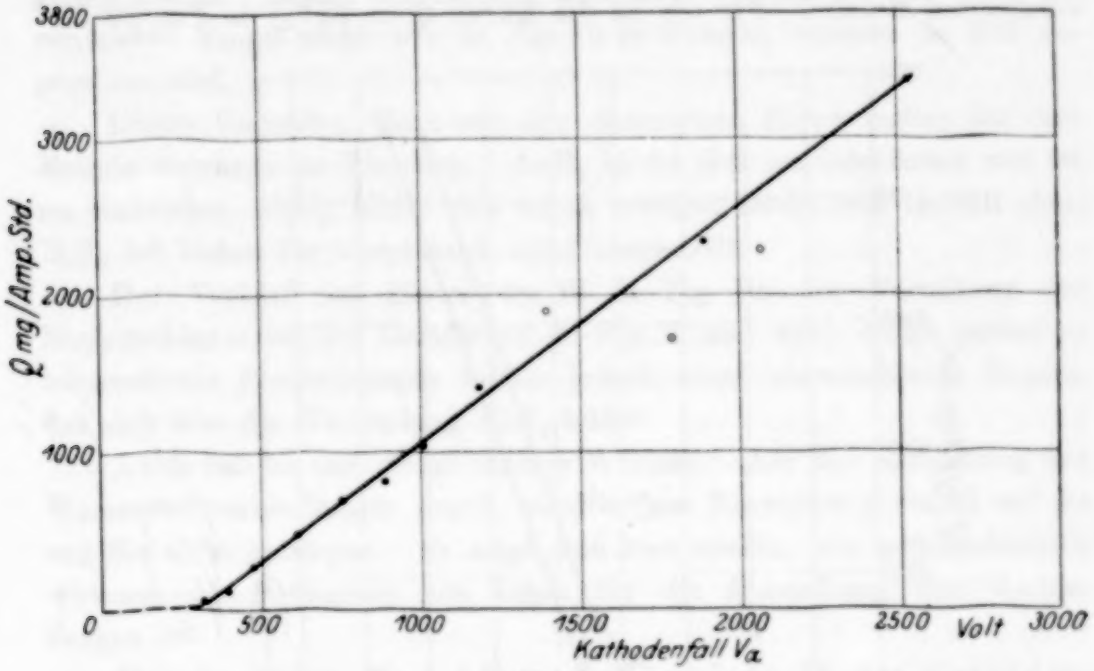


Fig. 9. Cu.

achse. Es findet sich also hier bei Cu nicht der geringste Anhalt dafür, daß es, wie Kohlschütter angibt, einen oberen Grenzwert der Zerstäubungsmenge gibt.

Die von Holborn und Austin gemessenen und von den beiden Forschern selbst als unsicher beanstandeten Gewichtsabnahmen von Cu

Tabelle 5. Wasserstoff.

As		Sb		Bi	
V_a Volt	Q mg/Ampstd.	V_a Volt	Q mg/Ampstd.	V_a Volt	Q mg/Ampstd.
370	1920	320	550	335	109
594	2150	403	590	408	152
950	3070	476	612	500	368
1410	6660	703	621	622	683
		1024	608	700	906
		1396	848	750	922
		1850	1270	800	1680
				911	2068
				1200	4000
				1500	6680

in Wasserstoff wurden auf die Amperestunde umgerechnet und als Kreise in Fig. 9 eingetragen. In Anbetracht der gänzlich abweichenden Versuchsbedingungen passen sie recht gut zu der Kurve der Fig. 9.

Ganz anders ist wiederum das Verhalten der elektrochemisch zerstäubenden Metalle. Für sie ist die Kurve $Q = f(V_a)$ in Fig. 10 dar-

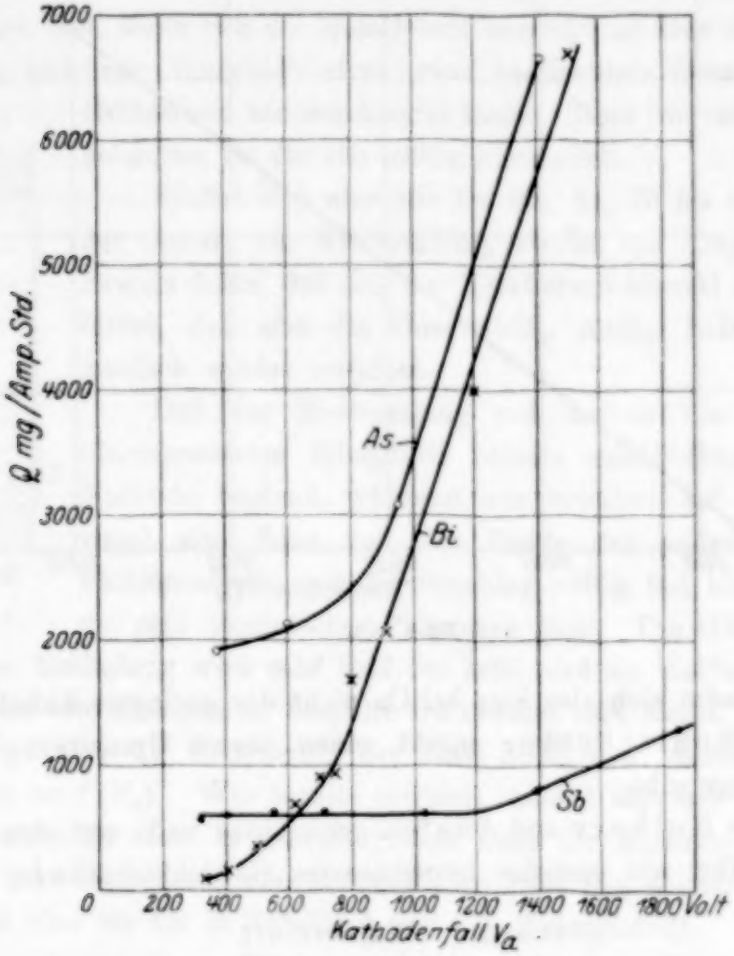


Fig. 10.

gestellt. Die zugehörigen Werte finden sich in Tabelle 5. Hier schneiden die Kurven durchaus nicht die Abszissenachse bei 300 Volt; sondern es ist schon beim normalen Kathodenfall eine kräftige Zerstäubung vorhanden, die mit steigendem Kathodenfall anfangs nur wenig, bei Sb überhaupt nicht, zunimmt. Das heißt, es ist die Menge der gebildeten Wasserstoffverbindungen anfangs im wesentlichen von der Zahl und nicht von der Stoßenergie der auf die Kathode prallenden Wasserstoffionen abhängig. Der Vorgang ist zunächst eine einfache Ionenreaktion. Erst wenn der Kathodenfall beträchlich gesteigert wird, tritt zu der rein

elektrochemischen Zerstäubung die normale Stoßzerstäubung hinzu und die Kurve steigt nun ebenfalls geradlinig an.

Die Menge der elektrochemisch gebildeten Wasserstoffverbindungen ist bei weitem am größten bei As, wesentlich geringer bei Sb, recht gering bei Bi. Dieser Unterschied tritt noch stärker hervor, wenn die zerstäubte Menge nicht wie in Fig. 10 in Gramm, sondern in Mol angegeben wird.

Dieses Verhalten steht mit den chemischen Eigenschaften der drei Metalle durchaus im Einklang. AsH_3 bildet sich am leichtesten und ist am stabilsten, SbH_3 bildet sich schon weniger leicht und zerfällt eher, BiH_3 ist bisher überhaupt noch nicht hergestellt.

Der Verlauf der Kurve des Bi in Fig. 10, die Verteilung des Niederschlages auf der Gefäßwand in Fig. 2 und noch einige später zu besprechende Erscheinungen bilden jedoch einen einwandfreien Beweis, daß sich hier die Verbindung BiH_3 bildet.

Auch bei As und Sb ist meines Wissens bisher die Herstellung der Wasserstoffverbindungen durch unmittelbare Einwirkung von H auf As und Sb nicht gelungen. Es zeigt sich hier wieder, wie außerordentlich wirksam die Erzeugung von Ionen für die Herstellung von Verbindungen ist.

Die Reaktion $Me + 3H = MeH_3$ außerhalb des Kathodengebietes. Aus der im vorigen Abschnitt getroffenen Feststellung, daß die Bildung der Wasserstoffverbindungen an der Kathode beim normalen Kathodenfall von der Menge und nicht von der Stoßenergie der Wasserstoffionen abhängt, folgt, daß sich unabhängig von Kathodenerscheinungen stets MeH_3 bilden muß, wenn Me an eine Stelle gebracht wird, an der sich Wasserstoffionen befinden. Dieser Schluß ließ sich durch den Versuch bestätigen. Wurden als Elektroden der Glimmentladung zwei Eisenzylinder verwendet und in die Entladungsbahn ohne Verbindung mit den Elektroden eine Scheibe aus As, Sb oder Bi gelegt, so entstand nach dem Einschalten der Entladung auf der Gefäßwand die charakteristische Schwärzung, die querab von dem hineingelegten Metallstück begann und sich nach der Anode hin fortsetzte. Sie war bei gleichen Verhältnissen am stärksten bei As, am schwächsten bei Bi.

Ja selbst, wenn die Anode aus Sb und der Elektrodenabstand so groß war, daß auf der Anode die anodische Glimmhaut ausgebildet war, bildete sich durch elektrochemische Zerstäubung ein Niederschlag von Sb in der Umgebung der Anode. Die Zerstäubung war sogar so stark, daß die durch sie hervorgerufene Gewichtsabnahme der Sb-Anode ge-

messen werden konnte. Es wurden in der Amperestunde 35 mg Sb der Anode zerstäubt.

Da nun überall in der Entladungsstrecke positive Ionen vorhanden sind, so folgt, daß sich an den Gefäßwänden ein Gleichgewichtszustand herstellen muß zwischen der sich als Metallstaub niederschlagenden und der von den auftreffenden Wasserstoffionen wieder aufgelösten Metallmenge. In der Tat konnte durch Vermehrung der Menge der positiven Wasserstoffionen an einer Stelle der Entladungsbahn der an dieser Stelle auf der Gefäßwand befindliche Niederschlag wieder aufgezehrt werden, so daß die Gefäßwand wieder völlig rein wurde. Dieser Vorgang gibt auch die Erklärung für die eigentümliche Form des Niederschlages auf den drei Glasplatten links in der untersten Reihe der Fig. 2. In diesem Falle ging nämlich von der Anode in der Achse des Rohres ein kurzes Stück positiver Lichtsäule nach unten, während der übrige Raum vom Faradayschen Dunkelraum eingenommen wurde. Die Aussparung der Zerstäubung oben auf den drei Platten gibt ein genaues Bild der Länge und Gestalt dieser positiven Lichtsäule.

Auch im Gasraum selbst muß sich ein dauerndes Spiel zwischen der Verstärkung der Metallstaubteilchen durch Anwachsen und der Wiederauflösung durch Wasserstoffionen vollziehen.

Es scheint, als ob bei C, Se, Te ganz ähnliche Erscheinungen vorliegen wie die vorstehend beschriebenen. Es scheinen jedoch bei C die gebildeten Kohlenwasserstoffe sich nur recht langsam wieder zu zersetzen, zum Teil vielleicht auch statt dessen zu polymerisieren. Bei Se und Te dagegen ist die Wirkung sehr groß. Sowohl die Bildung von SeH_2 und TeH_2 als auch die Zersetzung ist sehr kräftig. Die Untersuchung dieser beiden Stoffe ist jedoch recht schwierig, weil es kaum gelingt, auf längere Zeit zu verhindern, daß sich das Glimmlicht plötzlich auf eine Stelle zusammenzieht und die Glimmentladung in einen Lichtbogen umschlägt. Deshalb sind keine weiteren Werte über diese beiden Stoffe mitgeteilt.

Bemerkung zu den Versuchen von Herrn W. Hiller über die Funkenverzögerung.

Von Erich Regener in Stuttgart.

(Eingegangen am 27. Februar 1926.)

Die Versuche Herrn W. Hillers über die Funkenverzögerung, über die ich in dieser Zeitschrift vorläufig berichtet habe[1]), erfordern eine Richtigstellung. Die Fortführung der Messungen durch Herrn W. Braunbek hat ergeben, daß das von Herrn Hiller beobachtete merkwürdige Verhalten der Funkenstrecke, nämlich daß die Verzögerungszeit in ganz trockener Luft unabhängig von der durch ein Radiumpräparat erzeugten Ionisation war, eine Wirkung von Wandladungen im Innern des die Funkenstrecke umgebenden Glasgefäßes ist. Diese Wandladungen haben sich augenscheinlich sehr hartnäckig gehalten und in konstanter Stärke eingestellt, so daß auch eine gute Reproduzierbarkeit der Erscheinung eintrat. Es rührt dies daher, daß sowohl die Luft in den Zustand äußerster Trockenheit gebracht, als auch das Glas von der Wasserhaut sorgfältig befreit worden war. Vielleicht ist ein Hinweis auf die Hartnäckigkeit der Oberflächenladungen unter solchen Umständen auch für andere Untersuchungen nützlich. Nach Anbringung eines elektrostatischen Schutzes zeigte sich das normale Verhalten der Funkenstrecke.

In der in diesem Hefte erscheinenden Arbeit[2]) zeigt Herr Braunbek weiter, daß auch die Verzögerungszeiten bei bestimmter Überspannung sich nicht wie bei Herrn Hiller um einen Mittelwert gruppieren, sondern daß, wie das Herr Zuber[3]) gefunden hatte, die kleinsten Verzögerungszeiten merklich am häufigsten auftreten, ein Resultat, welches für die Theorie der Funkenverzögerung wichtig ist. Der Gegensatz zwischen den Resultaten Herrn Hillers und Herrn Zubers ist damit zugunsten Herrn Zubers entschieden. Bezüglich Einzelheiten siehe die Arbeit Herrn Braunbeks.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

---

[1]) ZS. f. Phys. **23**, 129, 1924.
[2]) Ebenda **36**, 582, 1926.
[3]) K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**, 231, 1925.

Die Funkenverzögerung in ihrer Abhängigkeit von Spannung und Ionisation [1]).

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1926.)

Es werden mit verschiedenen Funkenstrecken Messungen der Verzögerungszeit ausgeführt. Die Fehlerquellen, die bei solchen Messungen auftreten können, werden untersucht und nach Möglichkeit ausgeschaltet. Es ergibt sich dann eine statistische Verteilung der Verzögerungszeiten von der Art, wie sie von M. v. Laue theoretisch gefordert und von K. Zuber in einem anderen Druckgebiet gemessen wurde. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der mittleren Verzögerungszeit von der „Überspannung" (Überschuß der angelegten Spannungen über das Funkenpotential) und der Ionisation der Funkenstrecke untersucht. Es ergibt sich dabei, daß in erster Näherung die mittlere Verzögerungszeit sowohl der Überspannung als auch der Ionisation der Funkenstrecke umgekehrt proportional ist.

1. Einleitung. Unter der Funkenverzögerung versteht man die Zeit, die zwischen dem Anlegen einer Spannung an eine Funkenstrecke und dem Funkenübergang verstreicht. Messungen der Funkenverzögerung sind unter anderen vor längerer Zeit von G. Jaumann [2]), dann vor allem von E. Warburg [3]), und in neuerer Zeit von N. Campbell [4]) durchgeführt worden.

Neue Gesichtspunkte in unsere Kenntnis der Funkenverzögerung hat eine vor kurzer Zeit erschienene Arbeit von K. Zuber [5]) gebracht, der als erster die statistische Verteilung der Verzögerungszeiten gemessen hat.

Seine Arbeit sowie eine gleichzeitig erschienene theoretische Betrachtung von M. v. Laue [6]) führen auch zu einer Klärung unserer Auffassung vom Mechanismus der Funkenverzögerung. Als Verzögerungszeit hat man danach anzusehen die Zeit, die vom Anlegen der Spannung ab verstreicht, bis eines der zufällig vorhandenen Ionen besonders günstige Bedingungen zur Stoßionisation, also zur Einleitung einer Ionenlawine, antrifft. Diese Zeit kann oft die Größenordnung einer Minute erreichen, während man leicht nachrechnen kann, daß die Zeit, die weiterhin zur vollen Ausbildung der einmal eingeleiteten Ionenlawine nötig ist, im allgemeinen einige Zehnerpotenzen mal kleiner ist.

---

[1]) Auszug aus der Stuttgarter Dissertation 1925.
[2]) G. Jaumann, Wied. Ann. **55**, 656, 1895.
[3]) E. Warburg, ebenda **59**, 1, 1896, und **62**, 385, 1897.
[4]) N. Campbell, Phil. Mag. (6) **38**, 214, 1919.
[5]) K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**, 231, 1925.
[6]) M. v. Laue, ebenda **76**, 261, 1925.

Eine Theorie des Funkenüberganges und der Funkenverzögerung auf Grund dieser Auffassung werde ich in einer demnächst erscheinenden Arbeit entwickeln.

Die Messungsergebnisse von Zuber standen nun im Widerspruch zu etwas früher ausgeführten vorläufigen Messungen von W. Hiller[1]). Einmal dadurch, daß bei Zuber die kleinsten Verzögerungszeiten am häufigsten auftraten, während Hiller eine gewisse endliche Verzögerungszeit mit maximaler Wahrscheinlichkeit erhielt, um die sich die übrigen in einem gewissen Bereich gruppierten. Zweitens dadurch, daß Zuber, wie auch frühere Beobachter, eine starke Verringerung der Verzögerungszeit (bis unter die Beobachtbarkeitsgrenze) durch Bestrahlung der Funkenstrecke mit einem radioaktiven Präparat erhalten konnte, während nach Hiller die Verzögerungszeit von einer äußeren Ionisation fast ganz unabhängig sein sollte.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst, diesen Widerspruch aufzuklären. Dies ist, wie ich gleich hier vorwegnehmen möchte, vollständig zugunsten der Zuberschen Arbeit gelungen. Darüber hinaus aber wollte ich, wenigstens für ein bestimmtes Gas (Luft) und einen bestimmten Druck, die quantitative Abhängigkeit der mittleren Verzögerungsdauer von der Überspannung, d. h. dem Überschuß der angelegten Spannung über das Funkenpotential, für verschiedene Stärke der äußeren Ionisation bestimmen.

Es mögen nun schon hier einige begriffliche Schwierigkeiten klargestellt werden, die teils im Wesen der Erscheinungen, teils in den Definitionen liegen, und die geeignet sind, bei Nichtbeachtung zu fehlerhaften Ergebnissen zu führen.

Die drei Größen, die in erster Linie in Betracht kommen, sind: Ionisation der Funkenstrecke (im Augenblick des Anlegens der Spannung), Überspannung und Verzögerungszeit.

Bei der Ionisation der Funkenstrecke ist einmal zu beachten, daß es sich immer um ein Ionengleichgewicht handelt, das durch jeden Funkenübergang stark gestört wird. Eine erste Forderung zur Erzielung definierter Verhältnisse ist also, daß beim Anlegen der Spannung die vom vorhergehenden Funken verursachte Störung abgeklungen ist, daß also zwischen den Funken genügende Ruhepausen liegen[2]). Außerdem ist

[1]) W. Hiller und E. Regener, ZS. f. Phys. **23**, 129, 1924.

[2]) Diese Notwendigkeit ist schon von Zuber (l. c.) eingehend gezeigt worden.

aber das Gleichgewicht noch sehr davon abhängig, ob während der Ruhepause eine Spannung an der Funkenstrecke liegt oder nicht. Im ersten Fall ist die Gleichgewichtsionendichte außerordentlich viel kleiner als im zweiten.

Die „Überspannung" ergibt sich als Differenz der angelegten Spannung und des Funkenpotentials. Zur Erzielung definierter Verhältnisse ist daher Konstanz des Funkenpotentials erforderlich. Das Funkenpotential ist vom Standpunkt der Verzögerungen aus dasjenige Potential, bei dem (bei langsamer Verringerung des Potentials) die mittlere Verzögerungszeit gerade unendlich wird. Ob dieser Definition ein exaktes Potential entspricht, erscheint mir nicht ganz sichergestellt, denn die zahlreichen Arbeiten über das Funkenpotential zeigen ja nur, daß unter besonders günstigen Versuchsbedingungen sich das Funkenpotential mit einer Genauigkeit von der Größenordnung 1 Volt reproduzieren läßt, schließen aber kleinere statistische Schwankungen nicht aus. Trotz dieser kleinen Unsicherheit soll das Funkenpotential hier als definierter Spannungspunkt behandelt werden. Äußere Störungen des Funkenpotentials, insbesondere durch Polarisation der Elektroden, sind in Abschnitt 3 eingehend behandelt.

Endlich liegt eine beträchtliche Schwierigkeit in der Festlegung von Beginn und Ende der Verzögerungszeit, beides sind keine Zeitpunkte. Das Ende ist unscharf, weil der Funke selbst einen zeitlich ansteigenden Strom darstellt; die Anstiegszeit ist hier allerdings vollständig zu vernachlässigen. Der Beginn ist unscharf, weil nach dem Anlegen der Stromquelle die Spannung an der Funkenstrecke erst asymptotisch zu ihrem Endwert ansteigt, und während dieser Anstiegszeit weder Überspannung noch Ionisation konstant sind, wie dies für saubere Verhältnisse eigentlich erforderlich wäre.

Die Anstiegsgeschwindigkeit der angelegten Spannung — bedingt durch die Widerstands- und Kapazitätsverhältnisse der Schaltung — wird also einen starken Einfluß auf die Verzögerung ausüben, wie sich dies auch in Abschnitt 4 deutlich zeigen wird. Der einzig mögliche Weg zu definierten Verhältnissen, ein praktisch unendlich rascher Spannungsanstieg, verbietet sich wegen des Auftretens von Schwingungen. Die besten Ergebnisse wurden noch mit einem Kompromiß erhalten: mit so raschem Spannungsanstieg, als er sich eben noch aperiodisch durchführen läßt. Dabei wurde während der Ruhepausen immer eine Spannung an der Funkenstrecke belassen, damit der Einschaltvorgang nicht mit einer allzu großen Verschiebung des Ionengleichgewichts verbunden sein sollte.

2. Die verschiedenen Meßanordnungen. Der wichtigste Teil der Versuchsanordnung ist die Funkenstrecke. Es wurden insgesamt drei verschiedenartige Funkenstrecken verwendet: eine Plattenfunkenstrecke, eine Zylinderfunkenstrecke und eine Kugelfunkenstrecke. (Die letztere nur zu Vergleichsmessungen zu den Hillerschen Messungen.)

Die Plattenfunkenstrecke ist in Fig. 1 gezeichnet. In einem kugelförmigen Glasgefäß *a* sitzen, durch einen Schliff herausnehmbar, die planparallelen Messingelektroden *b*, die durch einen durchbrochenen planparallelen Quarzring *c* in der richtigen Entfernung gehalten werden. Die

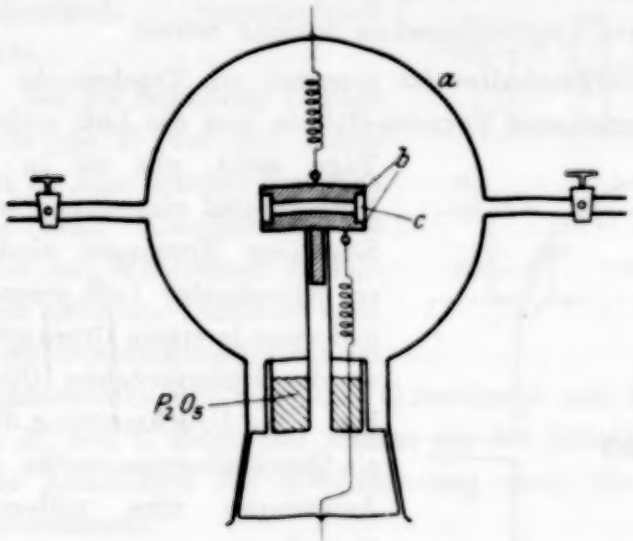


Fig. 1a.

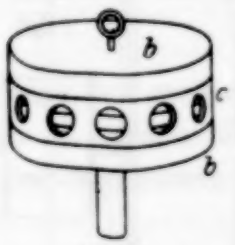


Fig. 1b.

Elektroden hatten einen Durchmesser von 25 mm und bei den Versuchen einen Abstand von 1,71 mm, so daß die Randstörungen des Feldes keine Rolle spielten und insbesondere ein elektrostatischer Schutz nicht nötig war, wie sich aus den späteren Versuchen ergab. Die Messingflächen waren gedreht und wurden vor dem Einsetzen mit fettfreiem, feinem Schmirgelpapier abgerieben. Unten in dem Entladegefäß befand sich P_2O_5 als Trockenmittel.

Etwas komplizierter in ihrem Aufbau war die Zylinderfunkenstrecke, die Fig. 2 zeigt. Die Elektroden bilden der Platinzylinder *a* von 20 mm Durchmesser und 30 mm Höhe, der in dem Glasring *b* mit drei Stützen befestigt ist, und der Platindraht *c* von 0,2 mm Durchmesser, der zwischen den Platiniridiumklemmen *d* auswechselbar eingeklemmt ist und durch das in Glas eingeschlossene Quecksilbergewicht *e* gespannt gehalten wird. Durch den Platindraht kann mittels der Zuführungen *f* und *g* ein Strom geschickt werden, der ihn zum Glühen bringt. Die Zuführung *h* führt

zum Zylinder. In dem Entladegefäß ist außer Glas nur Platin und Platiniridium verwendet.

Am Boden befindet sich P_2O_5 als Trockenmittel. Die ganze Funkenstrecke kann mittels Schliff aus dem Gefäß herausgenommen werden, um bequem einen neuen Draht einsetzen zu können.

Vor der in Fig. 2 abgebildeten Funkenstrecke wurde noch eine andere, ähnlich gebaute, verwendet, die aber einige Vorteile, z. B. die Auswechselbarkeit des Drahtes, nicht besaß.

Die Glaswände sämtlicher Entladungsgefäße wurden vor dem Einbau durch Auskochen von ihrer hygroskopischen Schicht befreit.

Dem Entladegefäß vorgeschaltet ist jedesmal ein Trockenrohr mit P_2O_5 und ein mit P_2O_5 versehenes Vorratsgefäß, in dem die Luft mehrere Tage steht, ehe sie in das Entladegefäß eingelassen wird. Sämtliche Messungen sind in so getrockneter Luft gemacht, und zwar in einem Druckgebiet von der Größenordnung 100 mm Hg. Zur Druckmessung dient ein Quecksilbermanometer, zum Auspumpen eine rotierende Kapselpumpe.

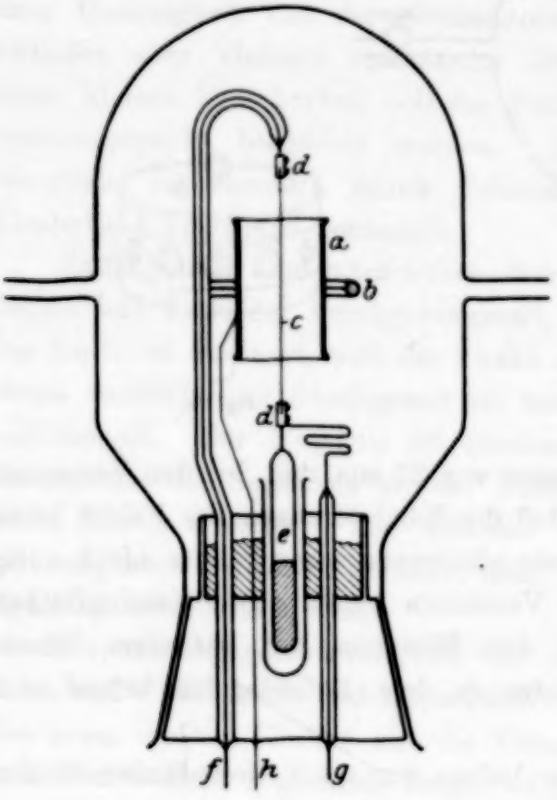


Fig. 2.

Um verschiedene Arten der Spannungsanlegung untersuchen zu können, werden drei verschiedene Schaltungen verwendet, die im folgenden als Schaltung *A*, *B* und *C* bezeichnet werden sollen und in Fig. 3 dargestellt sind.

Die Schaltungen unterscheiden sich im wesentlichen durch die Lage der Wippe. Bei der Schaltung *A* liegt die Kapazität dauernd an der Hochspannung, und die Funkenstrecke wird mittels der Wippe *W* durch den Widerstand R_2 eingeschaltet. Die Aufladegeschwindigkeit ist bestimmt durch die kleine Kapazität der Funkenstrecke und den Widerstand R_2. Der andere Pol der Funkenstrecke kann durch eine abstufbare Zusatzbatterie *B* auf irgend ein Potential gebracht werden. Der Hoch-

spannungspol der Funkenstrecke wird bei Umlegen der Wippe geerdet. Es liegt dann nur noch die Zusatzspannung an der Funkenstrecke. Die Hochspannung wurde bei den ersten Versuchen mit einem Elektrometer E, später jedoch mit einem Kompensationsapparat [1]) auf $\pm 1/2$ Volt genau gemessen, die Zusatszpannung mit dem Voltmeter V. Die Kapazität C hatte bei allen Versuchen die Größenordnung 3500 cm; die Widerstände R_1 und R_2 waren Jodcadmium-Amylalkohol-Widerstände verschiedener Größe.

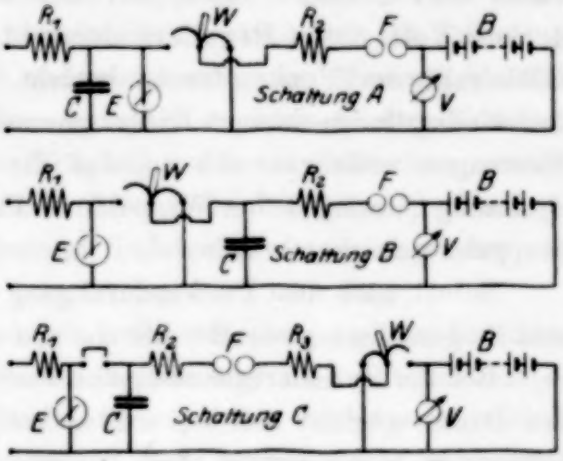


Fig. 3.

Bei der Schaltung B liegt die Wippe W vor der Kapazität C; diese letztere muß sich also beim Einschalten erst durch den Widerstand R_1 hindurch aufladen. Damit ist auch die Aufladegeschwindigkeit der Funkenstrecke durch R_1 und C bestimmt und infolge der großen Werte von R_1 und C meist viel kleiner als bei Schaltung A. Auch hier liegt beim Abschalten der Hochspannung noch die Zusatzspannung an der Funkenstrecke.

Bei der Schaltung C liegt die Hochspannung dauernd an der Funkenstrecke, und nur die Zusatzspannung wird zu- und abgeschaltet. Dabei ist noch ein Widerstand R_3 erforderlich, um beim Zuschalten der Zusatzspannung Schwingungen zu vermeiden.

Bei allen drei Schaltungen wird die Stärke einer Funkenentladung im wesentlichen bestimmt durch die Kapazität C und den Widerstand R_2, denn die Kapazität C entlädt sich durch R_2 und die Funkenstrecke, während R_1 so groß ist, daß die direkt aus der Batterie nachgelieferte Elektrizität keine Rolle spielt.

Als Hochspannungsquelle dient eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie von 1000, 1500 oder 2000 Volt, als Zusatzbatterie eine Akkumulatorenbatterie von 240 Volt, die von 2 zu 2 Volt abstufbar war. Kleinere Spannungsstufen konnten noch mit einer Potentiometerschaltung erzielt werden.

Der Nachweis eines Funkenüberganges erfolgte teils mittels Telephon, teils mittels eines Spiegelgalvanometers von etwa 10^{-8} Amp. Empfind-

[1]) Die neuere, kleine Type von Hartmann & Braun.

lichkeit. Bei sämtlichen Messungen wurden außerordentlich schwache Funken verwendet, die auch im verdunkelten Zimmer keinen Lichtschein erkennen ließen und im Telephon nur gerade (teils überhaupt nicht mehr) hörbar waren.

Bei der Zylinderfunkenstrecke ist die Schaltung noch erweitert durch den Glühstromkreis, der aus einer Akkumulatorenbatterie von 4 bis 8 Volt, einem Regulierwiderstand, Amperemeter, Schalter und dem Glühdraht der Funkenstrecke besteht. Der Glühdraht war dabei aus Isolationsgründen immer Niederspannungspol der Funkenstrecke. Die Messungen vollzogen sich so, daß die Zeit, die zwischen Anlegen der Spannung (Umlegen der Wippe) und Funkendurchgang verging, mit der Stoppuhr gemessen wurde.

Sofort nach dem Funkendurchgang wurde die Spannung abgeschaltet und längere Zeit gewartet, bis sie von neuem eingeschaltet wurde.

Bei der Zylinderfunkenstrecke wurde, wenn zwischen je zwei Funken der Draht geglüht werden sollte, nach Abschalten der Spannung der Glühstrom eine gewisse Zeit eingeschaltet, dann bei ausgeschaltetem Glühstrom noch längere Zeit gewartet und dann erst die Spannung wieder angelegt. Dabei blieb die Zusatzspannung während der Ruhepausen stets an der Funkenstrecke liegen.

Bei Schaltung *C* und Zylinderfunkenstrecke durfte die Hochspannung während des Glühens nicht an der Funkenstrecke bleiben, da sonst eine kontinuierliche Entladung durchgegangen wäre. Es mußte also hier so vorgegangen werden: Zuschalten der Zusatzspannung — Verzögerungszeit — Funkendurchgang — Abschalten der Zusatzspannung und der Hochspannung — Einschalten des Glühstroms — Glühzeit — Ausschalten des Glühstroms — erste Ruhepause — Einschalten der Hochspannung — zweite Ruhepause — Zuschalten der Zusatzspannung — und dann dasselbe von neuem.

Um eine große Anzahl von Messungen rascher und mit größerer Gleichmäßigkeit durchführen zu können, wurde eine automatische Registriervorrichtung gebaut. Ohne auf die konstruktiven Einzelheiten näher einzugehen, soll hier nur deren Wirkungsweise kurz angegeben werden. In der Funkenstrecke liegt ein weiterer hoher Widerstand, an dessen Enden im Moment des Funkendurchganges eine Spannung von einigen 10 Volt entsteht, die über eine negative Vorspannung an das Gitter einer Röhre gelegt ist. Der Funke erzeugt also einen momentanen Anodenstrom in der Röhre, der seinerseits ein polarisiertes Relais betätigt. Ein durch das Relais geschlossener Hilfsstrom registriert erstens in einem Chrono-

graphen den Moment des Funkendurchganges, schaltet zweitens die Spannung von der Funkenstrecke ab, schaltet drittens einen kleinen Elektromotor ein, der eine Kontakttrommel langsam (40 bis 100 sec Umdrehungsdauer) dreht. Die Kontakttrommel betätigt in einer bestimmten Stellung den Glühstrom, schaltet ihn nach einer bestimmten Zeit wieder aus, läuft die Ruhezeit über weiter und gelangt schließlich an einen Kontakt, der einen Strom schließt, der den Motor abschaltet, die Spannung wieder an die Funkenstrecke legt und gleichzeitig den Moment des Anlegens der Spannung wieder im Chronographen registriert. Der Kontakttrommelmotor läuft infolge seiner Trägheit noch ein Stückchen weiter, über den ihn ausschaltenden Kontakt hinaus, so daß der neue Funkenübergang alles wieder im alten Zustand findet, und das Spiel wieder von neuem beginnt.

Im Fall der Schaltung *C* ist durch weitere Kontakte an der Kontakttrommel dafür sorgt, daß zuerst die Hochspannung und erst nach einiger Zeit die Zusatzspannung eingeschaltet wird. Die Verzögerungszeiten lassen sich auf dem abgelaufenen Streifen des Chronographen ausmessen.

Da die Steuerung des ganzen Apparates durch die außerordentlich schwachen Funken nicht ganz zuverlässig funktionierte, wurde diese ganz automatische Einrichtung später wieder fallen gelassen und durch eine halbautomatische ersetzt. An Stelle von Röhre und Relais trat einfach ein Taster zum Schließen des ersten Hilfsstroms. Die Beobachtung des Funkens erfolgte wie früher mittels Telephon oder Galvanometer, und im Moment des Funkenüberganges wurde jeweils der Taster gedrückt, wodurch die weiteren Vorgänge (Glühen usw.) automatisch abliefen.

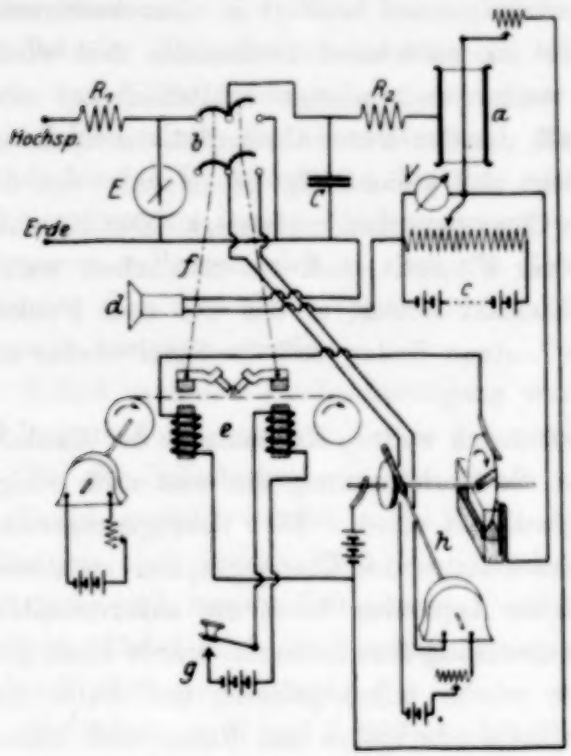
Diese halbautomatische Schaltung, mit der die meisten Messungen ausgeführt sind, zeigt Fig. 4.

Da es sich bei den Verzögerungsmessungen um die Bildung eines statistischen Mittelwertes handelt, mußten unter ein und denselben Bedingungen immer eine größere Anzahl von Messungen gemacht werden. Eine allzu große Anzahl verbot sich jedoch durch den verhältnismäßig großen Zeitaufwand, den jede Einzelmessung infolge der Notwendigkeit des Glühens, der Ruhepause usw. erforderte.

Meistens wurde ein Mittelwert aus 20 bis 40 Einzelmessungen gebildet. Die Zahl der insgesamt gemessenen Verzögerungswerte beträgt nahezu 4000.

3. Das Funkenpotential. Für einwandfreie Verzögerungsmessungen ist ein wichtiges Erfordernis, daß das Funkenpotential so gut wie möglich konstant bleibt. Nun bringt aber jeder Funkenübergang

kleine Veränderungen der Funkenstrecke mit sich, die eine Änderung des Funkenpotentials zur Folge haben können. In erster Linie tritt durch den Funkenübergang eine Polarisation[1]) der Elektroden ein (nur



a) Zylinderfunkenstrecke,
b) Doppelwippe,
c) Zusatzbatterie,
d) Telephonhörer,
e) Chronograph (Doppelschreiber),
f) Zugdrähte zur Wippe,
g) Taster,
h) Zeitrelais.

Fig. 4.

die Kathode ist von Einfluß), die das Funkenpotential erhöht. Als Beispiel einer solchen Erhöhung sei folgende Verzögerungsreihe angeführt:

Tabelle 1.

Zylinderfunkenstrecke; Schaltung B; $R_1 \approx 10^7\ \Omega$.

Spannung V Volt	Verzögerung t sec
2350	3; 15; >100
2360	5; >100
2370	3; 5; 13; 28; 55; 45; 61; 13; >100
2380	2; 7; >100
2390	0; 1; 0; 0; 2; 2; 2; 2; 1; 3; 9; 5

Man mußte die Spannung oft schon nach zwei Funken um 10 Volt erhöhen, um wieder einen Funken durchzubringen, und erst nach einer Erhöhung der Spannung um 40 Volt erfolgt die Steigerung des Funken-

[1]) Wie schon von vielen Autoren, insbesondere auch von Zuber (l. c.) beobachtet und untersucht.

potentials (kenntlich an dem Steigen der Verzögerungswerte der Tabelle 1) langsamer.

Noch besser als durch Verzögerungsmessungen ließ sich das Ansteigen der Polarisation durch direkte Funkenpotentialmessungen beobachten, die mittels kontinuierlicher Spannungssteigerung unter Benutzung eines Ra-Präparates zur Aufhebung der Verzögerung ausgeführt wurden.

Das Ergebnis zeigt Fig. 5 oben.

Die Funken folgten in Abständen von 60 sec aufeinander. Vor Beginn des Versuchs wurde die Kathode geglüht, und es zeigt sich, daß dann ein einziger Funke genügt, um das Funkenpotential um 18 Volt zu erhöhen, während es nach Durchgang von 10 Funken nur noch um etwa 2 Volt pro Funken steigt.

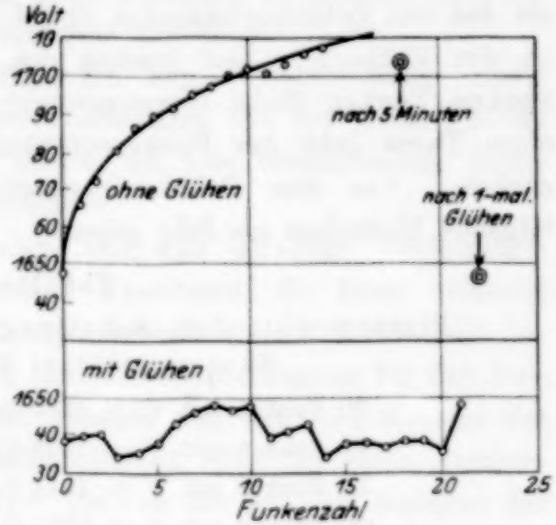


Fig. 5.

Die Polarisation der Funkenstrecke konnte durch Glühen der Kathode (Gelbglut, Dauer etwa 10 sec) vollständig beseitigt werden, wie aus dem letzten Meßpunkt der Fig. 5 hervorgeht.

Um für die Verzögerungsmessungen von der Polarisation unabhängig zu werden, wurde bei den Zylinderelektroden die Kathode nach jedem Funken geglüht. Aber auch dann war bei Zylinderelektroden keine Konstanz des Funkenpotentials zu erreichen. Es zeigten sich jetzt noch ziemlich unregelmäßige Schwankungen, die oft mehrere Volt für einen einzigen Funken ausmachten und bei allen Schaltungen sowohl mit als ohne Bestrahlung auftraten.

Fig. 5 zeigt in ihrem unteren Teil solche Schwankungen des Funkenpotentials bei einer Reihe aufeinanderfolgender Funken, wobei zwischen je zwei Funken die Kathode geglüht wurde.

Die unregelmäßigen Schwankungen sind wohl verursacht durch Lageänderungen der Glühkathode, die diese durch das Ausdehnen und Wiederzusammenziehen beim Glühen in unregelmäßiger Weise erfährt. Darauf deutet vor allem auch hin, daß die Meßreihe ohne Glühen kleinere Schwankungen aufweist, obwohl hier durch den von Funke zu

Funke sicher nicht regelmäßig veränderlichen Polarisationszuwachs doch viel eher eine Unregelmäßigkeit zu erwarten wäre.

Durch die unregelmäßigen Schwankungen des Funkenpotentials sind die Verzögerungsmessungen, hauptsächlich bei kleineren Überspannungen, mit einer großen Unsicherheit behaftet, und so ist es auch nicht zu verwundern, daß mit der Zylinderelektrodenanordnung sich keine Reproduzierarbeit der Verzögerungsmittelwerte erzielen ließ.

Wesentlich günstiger verhält sich das Funkenpotential bei der Funkenstrecke mit Plattenelektroden. Die Polarisation läßt sich zwar bei dieser Anordnung nicht beseitigen, aber sie ist wesentlich geringer als bei den Zylinderelektroden (wohl infolge der kleineren Stromdichte an der Kathode). Der Anstieg des Funkenpotentials ist rascher bei starken Funken (hohe Überspannung) als bei schwachen. Im Verlauf eines Tages geht das Funkenpotential immer auf seinen Anfangswert zurück. Von dem Polarisationsanstieg des Funkenpotentials mögen folgende Meßreihen ein Bild geben:

Tabelle 2.

Plattenelektroden; Schaltung B; $R_1 \approx 10^6$; $R_2 \approx 10^9\,\Omega$.
Funkenpotential $V_F = 1226$ Volt.

30 Funken mit	$V = 1230$ Volt,	$V_F = 1226$ Volt,
30 Funken mit	$V = 1235$ Volt,	$V_F = 1228$ Volt.
30 Funken mit	$V = 1244$ Volt,	$V_F = 1229$ Volt,
20 Funken mit	$V = 1263$ Volt,	$V_F = 1232$ Volt.

Bei Anwendung von Strahlung ist der Anstieg noch wesentlich geringer. Ein Fallen des Funkenpotentials wurde nie beobachtet.

Die polarisationsfreien Anfangswerte des Funkenpotentials blieben immer längere Zeiträume gut reproduzierbar. Die Anfangswerte verschiedener, innerhalb vier Wochen ausgeführter Meßreihen waren z. B.:

1226, 1229, 1227, 1226, 1227, 1227, 1226, 1227, 1224 Volt.

Mit und ohne Strahlung ergab sich das Funkenpotential genau gleich.

Infolge dieses konstanten Verhaltens des Funkenpotentials sind die Verzögerungsmessungen mit der Plattenfunkenstrecke trotz der Unmöglichkeit der Beseitigung der Polarisation sehr viel zuverlässiger als die mit der Zylinderfunkenstrecke und wurden daher auch allein für die endgültigen Ergebnisse verwertet.

4. Die statistische Verteilung der Verzögerungszeiten. Werden unter ein und denselben Bedingungen (insbesondere mit gleicher Spannung und gleicher Ionisation) eine große Anzahl von Verzögerungs-

messungen gemacht, so erhält man alle möglichen verschiedenen Werte für die Verzögerungszeiten, die nach einer bestimmten Gesetzmäßigkeit statistisch verteilt sind.

Die ersten und bis zu dieser Arbeit einzigen Messungen einer derartigen Verteilung sind die von Zuber[1]), der unter geeigneten Versuchsbedingungen für die Verteilung eine Funktion von der Art

$$n_t = k \cdot e^{-kt}$$

fand. Dabei ist $n_t\,dt$ der Bruchteil sämtlicher Verzögerungswerte, der zwischen die Grenzen t und $t + dt$ fällt. k ist eine im wesentlichen noch von Spannung und Ionisation, dann natürlich auch noch von der Art des Gases, dem Druck usw. abhängige Konstante.

Die geeigneten Versuchsbedingungen zur Verwirklichung dieser Verteilungsfunktion bestanden insbesondere darin, daß vor jedem Funken genügend lange gewartet werden mußte, um jede Beeinflussung durch den vorhergehenden Funken zu vermeiden.

M. v. Laue[1]) hat dann gezeigt, daß eine derartige Verteilungsfunktion schon mit ganz allgemeinen Annahmen, die noch keinerlei spezialisierte physikalische Vorstellungen enthalten, sich theoretisch begründen läßt. Die notwendige und hinreichende Bedingung für das Auftreten dieser Verteilungsfunktion ist nämlich die, daß vom Moment des Spannungsanlegens ab eine Wahrscheinlichkeit $W\,dt$ für einen Funkenübergang im Zeitelement dt existiert, die von der seit dem Anlegen der Spannung verstrichenen Zeit unabhängig ist.

Der experimentelle Nachweis einer Verteilungsfunktion von der Form $n_t = k \cdot e^{-kt}$ liefert damit gleichzeitig ein Kriterium für die Gültigkeit obiger Annahme, bzw. zeigt jede andersartige Verteilungsfunktion, daß die oben erwähnte Wahrscheinlichkeit nicht zeitlich konstant ist.

Eine zeitliche Veränderlichkeit dieser Wahrscheinlichkeit ist insbesondere in zwei Fällen zu erwarten:

Einmal dadurch, daß die Pause seit dem vorhergehenden Funken nicht lang genug war, um das durch den Funken gestörte Ionengleichgewicht wieder herzustellen (bzw. auch andere durch den Funken verursachte Störungen genügend abklingen zu lassen), andererseits dadurch, daß beim Anlegen der Spannung, wie in Abschnitt 1 näher ausgeführt wurde, eine gewisse Zeit hindurch sowohl die Spannung als auch die Ionisation zeitlich veränderlich sind.

---

[1]) l. c.

Der erste Einfluß spielte bei den Messungen von Zuber eine große Rolle. Er erhielt bei zu kurzen Ruhepausen eine charakteristisch andersartige Verteilungsfunktion und erst bei genügender Verlängerung der Ruhepausen die Verteilung $n_t = k \cdot e^{-kt}$. Der zweite Einfluß scheint seine Messungen nicht gestört zu haben.

Ich habe gerade diesen zweiten Einfluß näher untersucht, da meine ersten Messungen, die mit einem verhältnismäßig langsamen Spannungsanstieg ausgeführt waren, stark unter diesen Störungen zu leiden hatten. Das Auftreten der Verteilung $n_t = k \cdot e^{-kt}$ bei genügend raschem Spannungsanstieg zeigte dann, daß bei diesem raschen Spannungsanstieg die durch den Spannungsanstieg verursachten Störungen wegfielen oder, vorsichtiger ausgedrückt, keinen nennenswerten Einfluß mehr auf die Verteilungsfunktion ausübten.

Als Kriterium für das Bestehen einer Verteilung von der Form

$$n_t = k \cdot e^{-kt}$$

benutze ich, ebenso wie Zuber[1]), die Tatsache, daß in diesem Falle $\log n_t^\infty$ eine lineare Funkion von t sein muß, wobei

$$n_t^\infty = \int_t^\infty n_t \, dt$$

derjenige Bruchteil sämtlicher Verzögerungswerte ist, der alle Verzögerungswerte $> t$ umfaßt.

Zur Veranschaulichung des Einflusses des Spannungsanstieges auf die Verteilungsfunktion sei zunächst eine Zusammenstellung von Meßreihen gegeben, die mit Schaltung B unter sonst ganz gleichen Bedingungen erhalten wurden, während nur der Widerstand R_1 stark verschiedene Werte erhielt.

Man erkennt ohne weiteres den charakteristischen Unterschied in der Verteilung, insbesondere zwischen der letzten und den drei vorhergehenden Spalten. Quantitativ noch deutlicher tritt der Unterschied hervor, wenn man für alle vier Meßreihen $\log n_t^\infty$ in Funktion von t aufträgt (Fig. 6).

Während die drei Kurven für 10^7, 10^8 und $10^9\,\Omega$ stark nach unten konvexe Linienzüge bilden, zeigt die Kurve für $10^6\,\Omega$ eine sehr gute Annäherung an die Gerade, die in Anbetracht der nicht sehr hohen Zahl von Einzelwerten (es waren allerdings 70 und nicht, wie in der Tabelle der Übersichtlichkeit halber gezeichnet, nur 35) sogar als zufällig gut bezeichnet werden muß.

[1]) l. c.

Tabelle 3.

Aus den Meßreihen *H*, *I* und *K*.

Zylinderelektoden; Schaltung *B*; Druck $p = 145$ mm;
Glühzeit 15 sec; Ruhezeit 75 sec; $R_2 \approx 10^7\ \Omega$.
Überspannung $\Delta V = 20$ Volt: ohne Strahlung.

Verteilung der Verzögerungswerte t	$R_1 = 10^9$	10^8	10^7	$10^6\ \Omega$
	Aufladezeit T bis zum Funkenpotential			
	20	2	0,2	0,02 sec
0— 5 sec			II	|||||||||||||
5—10		II	II	||||||||
10—15		|||||	|||||||||	|||||
15—20		|||||	||||||||||||	II
20—25		||||| |||||	||||||	II
25—30		||||||	||||	
30—35	|||||	|||||	
35—40	||||||	I	
40—45	||||||||		
45—50	||||		
50—55	||||||||		
55—60			
> 60			
Mittlere Verzögerung $\bar{t}$	42	22	16	7 sec

Kleinere Werte für R_1 konnten nicht genommen werden, da bei $R_1 = 10^5\ \Omega$ schon Schwingungen befürchtet werden mußten. Es wurden in allen weiteren Messungen für R_1 bei Schaltung *B* Werte von der Größenordnung $10^6\ \Omega$ gewählt.

Schaltung *A* und Schaltung *C* (die ja ohne weiteres einen raschen Spannungsanstieg liefern) gaben dieselben Ergebnisse wie Schaltung *B* mit niederen R_1, d. h. auch eine Verteilung von der Form $n_t = k \cdot e^{-kt}$.

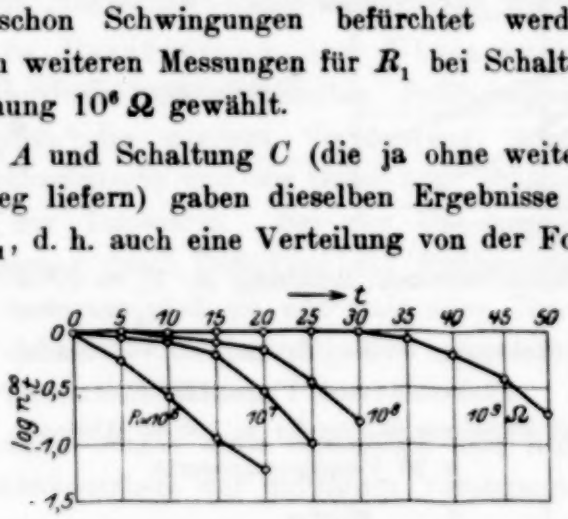


Fig. 6.

Zwischen Schaltung *A* und Schaltung *C* zeigte sich kein Unterschied. Es erwies sich also als gleichgültig, ob in den Ruhepausen eine niedere oder hohe (natürlich unter dem Funkenpotential liegende) Spannung an der Funkenstrecke lag.

Es mögen nun noch einige willkürlich herausgegriffene Meßreihen angeführt sein, um die Erfüllung der exponentiellen Verteilung bei verschiedenen Funkenstrecken, verschiedenen Überspannnngen und mit und ohne Bestrahlung zu zeigen.

Zylinderelektroden; Schaltung C; $R_1 \approx 10^6\,\Omega$
$R_2 \approx 10^6 - 10^7\,\Omega$
$R_3 \approx 10^6 - 10^7\,\Omega$

Druck $p = 145$ mm.

Funkenpotential $V_F = 2240$ Volt: ohne Strahlung.

Für jede Spannung 30 Verzögerungswerte.

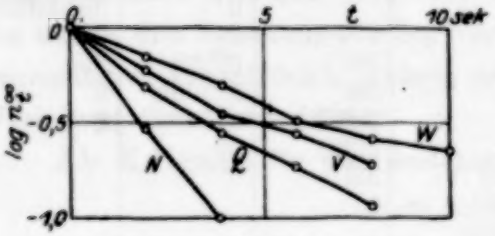


Fig. 7.

Überspannung: Reihe N: 73 Volt
„ Q: 42 „
„ V: 20 „
„ W: 8 „

Plattenelektroden; Schaltung B; $R_1 \approx 10^6\,\Omega$
$R_2 \approx 10^9\,\Omega$

Ruhepause 45 sec; Druck $p = 74{,}0$ mm.

Funkenpotential $V_F = 1226$ Volt: ohne Strahlung,
je 30 Verzögerungswerte.

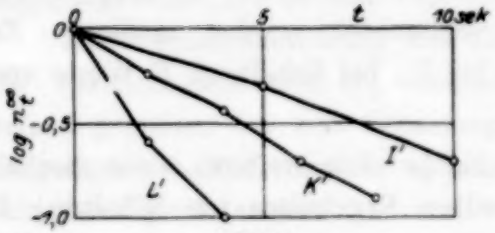


Fig. 8.

Überspannung: Reihe I': 5 Volt
„ K': 11 „
„ L': 23 „

Plattenelektroden; Schaltung B; $R_1 \approx 10^6\,\Omega$
$R_2 \approx 10^9\,\Omega$

Ruhepause 45 sec; Druck $p = 74{,}0$ mm.

Funkenpotential $V_F = 1227$ Volt.

mit Strahlung (0,5 mg Ra in 158 cm Abstand),
je 20 Verzögerungswerte.

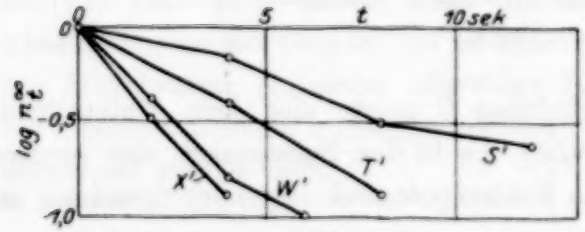


Fig 9.

Überspannung: Reihe S': 3 Volt
„ T': 5 „
„ W': 7 „
„ X': 14,5 „

In allen Fällen zeigen die Linienzüge eine gute Annäherung an die Gerade. Die unregelmäßigen Abweichungen sind nicht zu verwundern, da bei der Aufzeichnung einer statistischen Verteilung aus nur 30 Einzelmessungen eine bessere Annäherung gar nicht zu erwarten ist.

Insgesamt läßt sich also aus den Verteilungsmessungen ersehen, daß bei genügend großen Ruhepausen vor jedem Funken, und bei genügend raschem Spannungsanstieg eine statistische Verteilung der Verzögerungswerte auftritt, die mit weitgehender Annäherung der Beziehung

$$n_t = k \cdot e^{-kt}$$

folgt.

Und zwar tritt diese Verteilung auf bei so verschiedenen Bedingungen, wie sie z. B. Platten- und Zylinderfunkenstrecken bilden, ferner bei allen möglichen Werten von Überspannung und Ionisation. Es scheint sich also hierbei um eine ziemlich allgemeine und grundlegende Eigenschaft der Funkenverzögerung zu handeln. Dies geht auch daraus hervor, daß die Verteilung hier bei einem Druck von 145 bzw. 74 mm Hg gemessen wurde, während Zuber dieselbe Verteilung bei einem Druck von 3 mm fand, also in einem Druckgebiet, in dem die ganzen Entladungserscheinungen schon einen wesentlich anderen Charakter tragen.

Auf die entgegenstehenden Ergebnisse der Hillerschen Arbeit soll erst in Abschnitt „Ionisation" näher eingegangen werden.

5. Mittlere Verzögerung und Überspannung. Der statistische Mittelwert aus unter denselben Bedingungen aufgenommenen Verzögerungszeiten, die mittlere Verzögerung, wird bei gegebenem Zustand der Funkenstrecke und des Gases noch abhängen von der Überspannung und der Ionisation. Bei der Überspannung Null ist die mittlere Verzögerung (nach Definition des Funkenpotentials) unendlich, und es ist zu erwarten, daß sie mit steigender Überspannung dauernd fällt und sich dabei asymptotisch der Null oder mindestens einem gewissen kleinen Grenzwert nähert.

Diesen Verlauf zeigen auch tatsächlich alle Kurven, die zur Ermittlung der Abhängigkeit der mittleren Verzögerung von der Überspannung aufgenommen wurden. Da die mittlere Verzögerung bei der Zylinderfunkenstrecke sehr schlecht reproduzierbar war, und die Aufnahme einer Überspannungs-Verzögerungskurve oft über mehrere Tage sich erstreckende Meßreihen erforderte, sollen hier nur die Ergebnisse mit Plattenelektroden angeführt werden, bei denen sich innerhalb einiger Tage eine befriedigende Reproduzierbarkeit der mittleren Verzögerung

zeigte. Übrigens sind die Ergebnisse bei den Zylinderelektroden qualitativ ganz ähnlich.

In den nachfolgenden Tabellen sind die gemessenen Kurvenpunkte eingetragen und in Fig. 10 und 11 graphisch aufgezeichnet.

Tabelle 4.

Plattenelektroden; Schaltung B; $R_1 \approx 10^6\,\Omega$
$R_2 \approx 10^9\,\Omega$
Ruhepause 45 sec.
Druck $p = 74{,}0$ mm.
Funkenpotential $V_F = 1226$ Volt,
je 20 bis 40 Verzögerungswerte für einen Kurvenpunkt.

1. Ohne Strahlung.

ΔV (Volt)	$\bar{t}$ (sec)	ΔV (Volt)	$\bar{t}$ (sec)
4	8,27	15,5	3,02
5	6,09	23	1,57
8	3,83	32,5	1,25
11	3,68	55	0,62

Vier Wochen später mit derselben Anordnung (dazwischen zahlreiche Meßreihen):

ΔV	$\bar{t}$
5	6,94
16,5	3,21
42,5	1,11

Um ein Bild davon zu geben, wie in der Tabelle die Mittelwerte t aus den Einzelmessungen entstehen, sollen für einige Werte die ganzen zugehörigen Meßreihen aufgeführt werden:

Reihe E' (19. Februar 1925).
$\Delta V = 4$ Volt.

$t =$ 8,0, 3,5, 2,8, 3,0, 4,8, 2,6, 1,0, 22,0, 8,5, 1,2,
10,8, 0,8, 9,4, 7,2, 3,0, 27,2, 4,2, 17,0, 27,0, 0,2,
7,0, 2,4, 5,6, 11,0, 0,0, 23,2, 4,0, 2,6, 6,2, 22,0 sec.

Mittel: 8,27 sec.

Reihe I' (20. Februar 1925).
$\Delta V = 5$ Volt.

$t =$ 0,8, 1,4, 8,0, 6,8, 9,8, 0,2, 11,0, 8,6, 3,0, 1,8,
13,2, 11,2, 4,6, 10,0, 0,6, 2,6, 0,6, 6,0, 2,8, 7,2,
1,4, 15,0, 9,0, 0,4, 13,0, 8,8, 4,0, 0,4, 19,0, 1,4 sec.

Mittel: 6,09 sec.

Reihe F' (19. Februar 1925).
$\Delta V = 8$ Volt.

$t =$	6,2,	0,4,	5,4,	0,2,	0,8,	1,2,	4,0,	0,4,	0,0,	6,2,
	1,2,	0,4,	8,0,	7,2,	4,8,	0,0,	2,2,	0,6,	10,2,	1,0,
	3,8,	6,8,	7,0,	0,4,	2,4,	0,0,	27,0,	3,2,	0,2 sec.	

Mittel: 3,83 sec.

Reihe L' (20. Februar 1925).
$\Delta V = 23$ Volt.

$t =$	0,8,	0,0,	0,2,	2,2,	0,6,	1,0,	2,4,	0,2,	2,8,	0,0,
	0,2,	1,6,	4,6,	0,4,	1,2,	0,2,	1,2,	11,0,	0,8,	0,0 sec.

Mittel: 1,57 sec.

2. Mit Strahlung.

a) 0,5 mg Ra in 158 cm Abstand.

ΔV	$\bar{t}$
3	6,71
4	4,63
5	4,18
6	2,52
7	2,54
14,5	1,99
28,5	0,85
57,5	0,44

b) 0,5 mg Ra in 71 cm Abstand

ΔV	$\bar{t}$
3,5	2,28
6	1,11
8	1,17
13	0,56
19	0,42
47	0,31

c) 5,0 mg Ra in 158 cm Abstand

ΔV	$\bar{t}$
4	1,68
6,5	0,74
8,5	0,61
13,5	0,30
27	0,15

Tabelle 5.

1.

ΔV	$\bar{t}$	$(\Delta V . \bar{t})$
5	6,0	30
10	3,8	38
15	2,7	40^5
20	2,0	40
30	1,25	37^5
40	0,9	36
50	0,6	30
	Mittel:	**36**

2 a.

ΔV	$\bar{t}$	$(\Delta V . \bar{t})$
5	3,9	19,5
10	2,5	25
15	1,8	27
20	1,4	28
30	0,8	24
40	0,6	24
50	0,45	22,5
	Mittel:	**24**

2 b.

ΔV	$\bar{t}$	$(\Delta V . \bar{t})$
5	1,5	7,5
10	0,75	7,5
15	0,5	7,5
20	0,4	8
30	0,3	9
	Mittel:	**7,9**

2 c.

ΔV	$\bar{t}$	$(\Delta V . \bar{t})$
5	1,25	6,2
10	0,4	4,0
15	0,25	3,8
20	0,2	4,0
30	0,15	4,5
	Mittel:	**4,5**

Man erkennt, daß trotz einer gewissen Streuung die Kurven eine eindeutige Gestalt erhalten, und zwar bei künstlich verstärkter Ionisation eine ganz ähnliche wie bei natürlicher Ionisation, nur mit entsprechend zusammengedrückten Ordinaten. Es ist aus Fig. 10 zu sehen, daß über die Zeitdauer von vier Wochen die mittlere Verzögerung sich als nicht

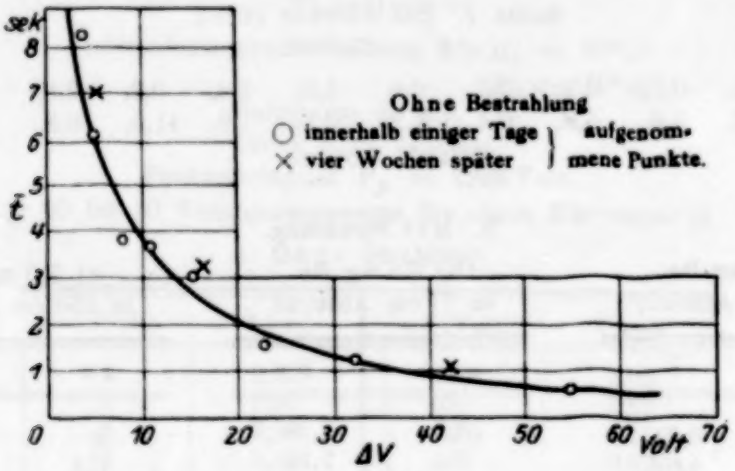


Fig. 10.

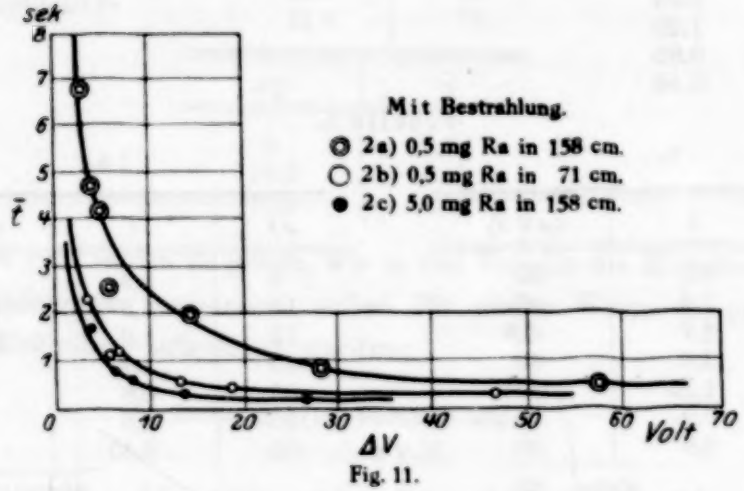


Fig. 11.

ganz reproduzierbar erwies, sondern bei denselben Überspannungen allgemein etwas höher lag als bei den früheren Messungen. Es dürfte dies wohl seinen Grund in einer dauernden Veränderung der Elektroden durch die zahlreichen in der Zwischenzeit übergegangenen Funken haben.

Um zu überblicken, welcher Funktion die Abhängigkeit der mittleren Verzögerung von der Überspannung ungefähr folgt, sind in den nächsten Tabellen einige aufeinanderfolgende ΔV- und $\bar{t}$-Werte zusammengestellt, die aus den nach Augenmaß durch die Meßpunkte gelegten Kurven ab-

gelesen sind, sowie jeweils das Produkt $(\Delta V.\bar{t})$. Dieses Produkt müßte für jede Kurve konstant sein, wenn die Abhängigkeit von der Form

$$\bar{t} = \frac{C}{\Delta V}$$

wäre.

Aus den Tabellen ist zu ersehen, daß das Produkt $(\Delta V.\bar{t})$ Neigung zur Konstanz zeigt, wenn auch gewisse systematische Abweichungen nicht zu verkennen sind. Bei der Kurve 1 schwankt z. B. dieses Produkt zwischen den Extremwerten 30 und 40,5, während sich die Überspannung und die mittlere Verzögerung im Verhältnis 1 : 10 ändern. Die systematischen Abweichungen von der Konstanz liegen bei den Kurven 1 und 2a (niedere Ionisation) gerade in umgekehrter Richtung wie bei den Kurven 2b und 2c (höhere Ionisation). Bei ersteren sind nämlich die mittleren Verzögerungen in der Mitte der Kurve verhältnismäßig zu groß, bei den letzteren verhältnismäßig zu klein. Bei den Kurven 2b) und 2c) ist allerdings auch die Genauigkeit der Produktwerte infolge der sehr kleinen Verzögerungswerte kaum ausreichend, um überhaupt die Realität der Abweichungen zu beweisen.

Insgesamt läßt sich sagen, daß in grober Näherung die Abhängigkeit der mittleren Verzögerung von der Überspannung in allen Fällen eine reziproke ist.

6. Mittlere Verzögerung und Ionisation. Wie schon aus dem vorhergehenden Abschnitt hervorgeht, ist eine Reihe von Messungen mit künstlich erhöhter Ionisation der Funkenstrecke ausgeführt worden. Zur künstlichen Ionisation diente die β- und γ-Strahlung eines radioaktiven Präparats von 0,5 bzw. 5,0 mg Radiummetall-Äquivalent.

Es zeigte sich, daß in sämtlichen Fällen schon durch das 0,5 mg-Präparat in unmittelbarer Nähe der Funkenstrecke (Abstand 6 cm) jede Verzögerung praktisch aufgehoben, d. h. auf einen mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht mehr meßbaren Wert herabgedrückt wurde.

Der direkte Widerspruch dieses Ergebnisses mit den Ergebnissen von Hiller sowie auch die Widersprüche früherer Ergebnisse, z. B. der statistischen Verteilung, machten eine eingehende Nachprüfung der Hillerschen Messungen nötig, und zwar mit der noch bestehenden, bei jenen Messungen seinerzeit verwendeten Apparatur.

Diese enthielt eine Kugelfunkenstrecke, deren Kugeln einen Durchmesser von 20 mm und einen kleinsten Abstand von 2 mm hatten. Ihr Abstand von der Glaswand betrug nur 10 mm, so daß die Funkenstrecke Störungen durch Aufladung der Glaswand außerordentlich ausgesetzt war.

Mit dieser Kugelfunkenstrecke zeigten sich genau die Ergebnisse, die Hiller auch gefunden hatte: Verhältnismäßig große, statistisch relativ wenig gestreute Verzögerungswerte, die selbst durch starke Bestrahlung kaum beeinflußt werden.

Ich änderte dann die Funkenstrecke dadurch ab, daß die Kugeln von einem Messingkäfig zum elektrischen Schutz umgeben wurden, der mit einer der Kugeln leitend verbunden war und größere Öffnungen zur Ermöglichung der Luftzirkulation erhielt. An den übrigen Abmessungen der Funkenstrecke wurde nichts geändert.

Sobald die abgeänderte Funkenstrecke benutzt wurde, fielen die Ergebnisse ganz anders aus, in voller Übereinstimmung mit den Zuberschen und meinen Resultaten. Die Verzögerungszeiten gingen nämlich unter sonst gleichen Bedingungen von der Größenordnung einiger Minuten auf die Größenordnung von 10 Sekunden zurück und wurden durch ein Präparat von 5 mg Radiummetall-Äquivalent in der Nähe der Funkenstrecke vollständig aufgehoben (während bei Hiller selbst 36 mg Ra kaum einen merkbaren Einfluß ausübten).

Nachdem so die noch vorhandenen Widersprüche restlos aufgeklärt sind, soll nun die Abhängigkeit der mittleren Verzögerung von der äußeren Ionisation aus meinen Ergebnissen mit Plattenelektroden diskutiert werden. Während eine genügend starke Strahlung eine praktische Aufhebung aller Verzögerungen zur Folge hatte, lieferte eine schwächere Strahlung eine mehr oder weniger starke Herabsetzung der Verzögerungszeiten, wie dies schon aus den Fig. 10 und 11 und den zugehörigen Tabellen hervorgeht.

Zuber hatte für die Abhängigkeit der mittleren Verzögerung von der äußeren Ionisation bei konstanter Überspannung gefunden, daß mit einer gewissen Annäherung die mittlere Verzögerung der äußeren Ionisation umgekehrt proportional ist. Nun ist natürlich für die Verzögerung nicht nur die äußere Ionisation, sondern die Gesamtionisation gleich natürliche Ionisation plus äußere Ionisation maßgebend. Es soll deshalb hier untersucht werden, ob und mit welcher Annäherung zwischen der äußeren Ionisation und der reziproken Verzögerungszeit eine lineare Beziehung besteht. Statt dies nun für eine Reihe von Überspannungen zu prüfen, sollen hier gleich die ganzen Überspannungs-Verzögerungskurven miteinander verglichen werden, indem statt der reziproken Verzögerungszeit bei einer Überspannung die reziproken Produkte $(\Delta V . t)$, gemittelt über eine ganze Kurve, eingesetzt werden. Die äußere Ionisation I_a soll dabei einfach durch die mg Ra, dividiert durch das Quadrat

des Abstandes, in Metern gemessen werden. Man erhält so aus den Tabellen folgende Zusammenstellung:

Tabelle 6.

	I_a mg Ra/m²	$\overline{\Delta V . t}$ Volt/sec	$\frac{1}{\overline{\Delta V . t}}$
1. Ohne Ra	0,0	36	0,028
2a. 0,5 mg Ra in 1,58 m	0,2	24	0,042
2b. 0,5 mg Ra in 0,71 m	1,0	7,9	0,126
2c. 5,0 mg Ra in 1,58 m	2,0	4,5	0,222

In Fig. 12 ist $\frac{1}{\overline{\Delta V . t}}$ in Funktion von I_a aufgetragen.

Die vier Punkte liegen vollständig auf einer Geraden mit einer Genauigkeit, die in Anbetracht der wenig exakten Erfüllung des Reziprozitätsgesetzes in den einzelnen Kurven wohl als zufällig gut bezeichnet

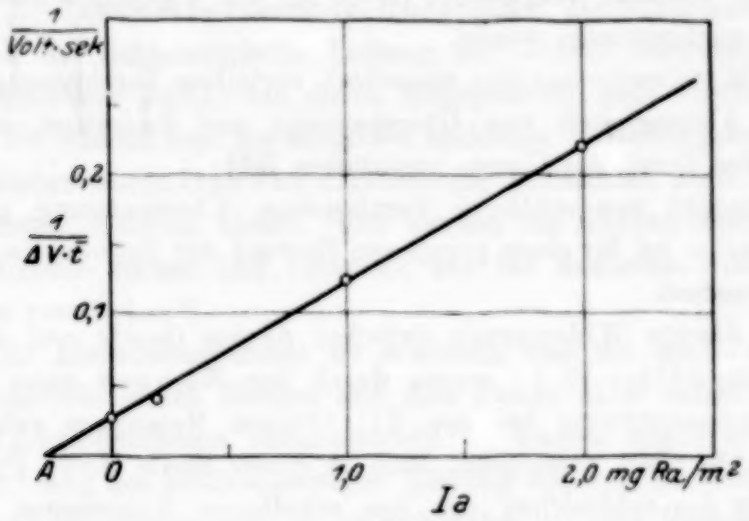


Fig. 12.

werden muß. Immerhin ist zu beachten, daß jedem Punkt der Fig. 12 200 bis 300 Einzelmessungen (sämtliche Messungen für eine ganze $\Delta V - \bar{t}$-Kurve) zugrunde liegen.

Deutet man die Strecke $A\,O$ der Fig. 12 als die natürliche, ohne äußere Bestrahlung vorhandene Ionisation, so erhält man das naheliegende Ergebnis, daß die mittlere Verzögerung der gesamten Ionisation der Funkenstrecke umgekehrt proportional ist. Die Abhängigkeit der mittleren Verzögerung von der Überspannung und von der Ionisation läßt sich daher in erster Annäherung in das einfache Gesetz zusammenfassen:

Das Produkt aus mittlerer Verzögerung, Überspannung und gesamter Ionisation der Funkenstrecke ist für einen gegebenen Zustand der Funkenstrecke und des Gases konstant.

7. Zusammenfassung der Ergebnisse. 1. Es wurden die Bedingungen untersucht, unter denen gut definierte Ergebnisse für die Verzögerungszeit, die zwischen Anlegen einer Spannung und Übergang eines Funkens verstreicht, gefunden werden. Diese Bedingungen bestehen außer in genügend schwachen und in genügend lang auseinander liegenden Funken besonders darin, daß der Anstieg der Spannung genügend rasch erfolgt.

2. Die statistische Verteilung der Verzögerungswerte wird bestimmt und bei verschiedenen Elektrodenanordnungen, verschiedenen Überspannungen und verschiedenen Ionisationen (bei Erfüllung der unter 1. angeführten Bedingungen) in Übereinstimmung mit der Beziehung

$$n_t = k \cdot e^{-kt}$$

gefunden, die erstmals von Zuber (l. c.) für ein wesentlich niedrigeres Druckgebiet nachgewiesen wurde.

3. Die Mittelwerte aus den statistisch verteilten Verzögerungszeiten zeigen eine Abhängigkeit von Überspannung und Ionisation, die sich näherungsweise durch das Gesetz ausdrücken läßt:

Das Produkt aus mittlerer Verzögerung, Überspannung und gesamter Ionisation ist für einen gegebenen Zustand der Funkenstrecke und des Gases konstant.

4. Der direkte Widerspruch zwischen diesem Gesetz und den Ergebnissen von Hiller (l. c.) wurde durch den Nachweis einer fehlerhaften Versuchsanordnung bei den Hillerschen Messungen aufgeklärt.

Ich möchte nicht versäumen, auch an dieser Stelle Herrn Professor Regener für die zahlreichen von ihm erhaltenen Anregungen meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Mein weiterer Dank gebührt der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, insbesondere ihrem Elektrophysikausschuß, der die Arbeit materiell unterstützt hat.

Stuttgart, Physik. Institut der Techn. Hochschule, Februar 1926.

Zur Lichtabsorption in verfärbten Alkalihalogeniden.

Von **W. Flechsig** in Göttingen.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 19. Februar 1926.)

1. Es werden durch Röntgenlicht verfärbte, meist aus dem Schmelzfluß hergestellte Kristalle untersucht. — 2. Für NaCl wird das für Zimmertemperatur bekannte Absorptionsspektrum für -180^0 und $+90^0$ gemessen (Fig. 2). — 3. Lichtelektrisch wirksames Licht ruft bei -180^0 die gleiche Änderung des Spektrums hervor, wie bei Zimmertemperatur: Die Kurve des „erregten" Kristalles ist im Maximum erniedrigt und erstreckt sich weiter nach längeren Wellen (Fig. 3). — 4. Das Absorptionsspektrum bei -180^0 wird für NaBr, KCl, RbCl und KBr mit dem bei Zimmertemperatur verglichen (Fig. 4 und Tabelle 3). — 5. Tabelle 1 und 2 sowie Fig. 5 zeigen, daß Wärmebewegung, Erregung und Gitterfehler das Absorptionsspektrum in gleicher Weise beeinflussen. Man kann daher durch Abkühlung den Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektra nur ermitteln, wenn man möglichst fehlerfreie Kristallindividuen mit unerregten Absorptionszentren verwendet.

§ 1. Zusammenfassende Übersicht. Gudden und Pohl haben kürzlich die lichtelektrische Leitung bei -180^0 untersucht, und zwar an natürlichem NaCl, das durch Röntgenlicht gelb verfärbt[1]) worden war. Sie finden, daß die selektive spektrale Verteilungskurve, die man bei gleicher auffallender Lichtenergie beobachtet, auch bei der tiefen Temperatur erhalten bleibt. Nur werden die Kurven durch Abkühlung der Kristalle spitzer und schmäler, und ihr Maximum wird zu kürzeren Wellen verschoben[2]).

Für Zimmertemperatur ist erwiesen, daß die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Ströme mit dem Gange einer selektiven quantenhaften Lichtabsorption zusammenfällt[3]). Daraus ergab sich die Frage, ob der Gang der lichtelektrischen Leitung mit der Temperatur ebenfalls optisch zu deuten war, ob es sich dabei um eine Verschmälerung und Verschiebung der selektiven Lichtabsorptionskurve handelte. Das ist von vornherein keineswegs selbstverständlich. Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß zu einer Änderung der optischen Absorptionsverteilung ein direkter Einfluß der Temperatur auf die Abtrennung, auf die Weiterleitung der Elektronen hinzukommt.

Ein Einfluß der Temperatur auf die Weiterleitung wird für alle Wellenlängen der gleiche sein. Ein Einfluß auf die Abtrennung der

[1]) G. Holzknecht, Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 25, 1902.
[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 249, 1925.
[3]) Z. Gyulai, ebenda **31**, 103, **33**, 251, 1925.

Elektronen wird sich bei sinkender Temperatur in einer Benachteiligung der langen Wellen mit kleinem $h\nu$ bemerkbar machen. Die erwähnten Versuche von Gudden und Pohl hatten nun ergeben, daß bei — 180° die lichtelektrische Leitung nicht nur bei langen, sondern auch bei kurzen Wellen verkleinert wird, während das Maximum stärker hervortritt und die Verteilungskurven bei — 180° und bei Zimmertemperatur angenähert flächengleich sind.

Damit war zwar sehr wahrscheinlich gemacht, daß es sich bei — 180° nur um eine Verschmälerung des optischen Absorptionsbandes handelt. Trotzdem erschien es notwendig, diese Auffassung durch direkte Absorptionsmessungen bei — 180° experimentell zu prüfen. Das geschieht im § 3 mit dem Ergebnis, daß in der Tat bei — 180° noch keine Abweichungen zwischen elektrischer und optischer Verteilungskurve erkennbar sind [1]). Sie sind, wenn überhaupt vorhanden, wenigstens so klein, daß zu ihrem Nachweis gleichzeitig optische und elektrische Messungen an demselben Kristallstück ausgeführt werden müßten. Von dieser Verfeinerung der Messungen ist hier Abstand genommen, da Gudden und Pohl die Frage eventueller Abweichungen zwischen optischer und elektrischer Verteilungskurve zunächst qualitativ bei noch tieferer Temperatur (— 253°) zur Entscheidung bringen wollen.

Weiter hatten Gudden und Pohl festgestellt, daß der von ihnen als „Erregung" bezeichnete Vorgang auch bei — 180° erhalten bleibt. Unter Erregung verstehen sie die Tatsache, daß die Einwirkung lichtelektrisch wirksamen Lichtes die Absorptionskurve insbesondere in Richtung längerer Wellen erweitert, während das Maximum erniedrigt wird.

§ 4 bringt den Nachweis, daß die „Erregung" bei — 180° sich auf optischem Wege nicht minder deutlich zeigen läßt wie auf elektrischem.

Bei diesem weitgehenden Parallelismus der optischen und der elektrischen Methode erschien es aussichtsreich, nunmehr auch die optische zur Erweiterung des Beobachtungsmaterials zu benutzen. Das geschieht in § 5 durch Messungen an mit Röntgenlicht verfärbten Kristallen von Na Br, K Cl, Rb Cl und K Br.

Schließlich stellt § 6 die wichtigsten Zahlen über die optischen Absorptionskurven der verschiedenen Kristalle zusammen und behandelt kurz die Frage, inwieweit Kristallfehler und Erregung im gleichen Sinne wie eine Temperaturerhöhung wirken.

---

[1]) Selbstverständlich abgesehen von der geringen Verschiebung beider Kurven, die durch den quantenhaften Charakter der Absorption bedingt wird, bei — 180° aber noch nicht nachgewiesen ist.

§ 2. Versuchsanordnung. Ihr wichtigster Teil ist die Kühlkammer für den Kristall. Sie ist in Fig. 1 dargestellt. Der eigentliche Kristallträger war ein mit flüssiger Luft gefüllter hohler Kupferring, der durch zwei Neusilberrohre mit dem Metalldeckel der luftleeren Kammer starr verbunden war. Um die bei *K* befindliche Kittung vor zu starker Abkühlung zu schützen, war ein von Leitungswasser durchströmtes Kupferrohr angebracht.

Eine Meßreihe zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten bei tiefer Temperatur wurde erst begonnen, nachdem in die Kühlkammer so lange flüssige Luft eingefüllt war, bis sich diese einige Minuten darin hielt. Es wurde so oft nachgefüllt (etwa alle fünf bis zehn Minuten), daß sich ständig flüssige Luft in der Kühlkammer befand.

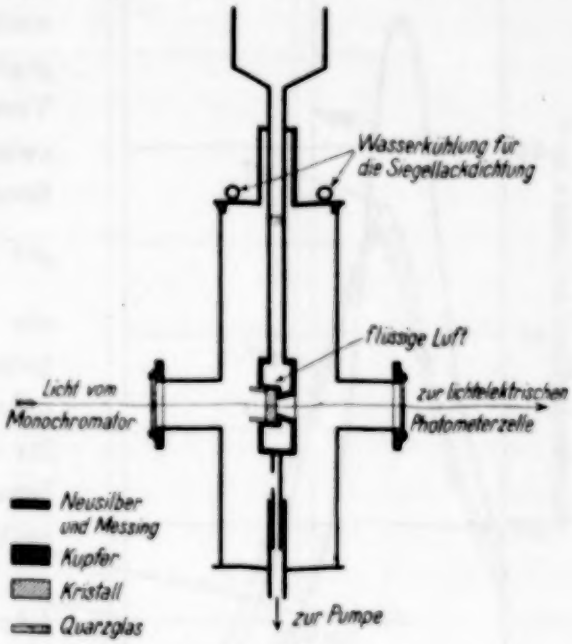


Fig. 1. Kühlkammer.

Auf die Politur der Kristalloberflächen wurde viel Sorgfalt verwandt. Die Kristallstücke waren Scheibchen von 3 bis 7 mm Dicke, die aus einem Kristall herausgespalten und vor der Röntgenbestrahlung möglichst planparallel geschliffen und poliert wurden. Diese Stücke wurden so mit Bleiblech umwickelt, daß durch die Bestrahlung mit Röntgenlicht nur eine Hälfte verfärbt wurde. Die meisten der untersuchten Substanzen wiesen erheblich stärkere Entfärbung durch lichtelektrisch wirksames Licht auf als natürliches NaCl. Die Feinpolitur vor dem Einsetzen in die Kühlkammer wurde in diesen Fällen bei stark gedämpftem Licht einer lichtelektrisch nur wenig wirksamen Farbe vorgenommen. NaBr mußte außerdem in einem luftdichten Heizkasten bei 35 bis 40° C poliert und in die Kühlkammer gesetzt werden, da es bei Zimmertemperatur an der Oberfläche sofort verwittert. Bei Zimmertemperatur ist das wasserfreie Salz nicht stabil, sondern bildet ein Hydrat.

Das aus einem Doppelmonochromator austretende Meßlicht wies im allgemeinen eine spektrale Breite von etwa 10 mμ auf. Nur bei Messungen unterhalb 425 und oberhalb 650 mμ war, um ausreichende

Meßgenauigkeit zu erhalten, eine Spaltverbreiterung notwendig, die den Spektralbereich erweiterte. Der Querschnitt des den Kristall durchsetzenden Strahlenbündels und dann auf die lichtempfindliche Schicht einer Photozelle fallenden Lichtfleckes wurde möglichst groß gewählt.

Gemessen wurde das Verhältnis J_1/J_2 durch Beobachtung der fünf Sekunden nach Freigabe des Lichtes erreichten Aufladungen an der Photozelle (J_1, J_2 Intensitäten des Meßlichtes, wenn sich der unverfärbte bzw. verfärbte Kristallteil im Strahlengang befindet). Die Auswechslung des hellen Kristallteiles gegen den verfärbten geschah durch Verschieben der ganzen Kühlkammer zwischen Anschlägen. Der Absorptionskoeffizient wurde errechnet aus $e^{\mu d} = \frac{J_1}{J_2}$ (d = Kristalldicke). Für die im Laufe einer Meßreihe eintretende Entfärbung wurde die Abnahme des Absorptionskoeffizienten für eine feste Wellenlänge als Maß benutzt und eine entsprechende Korrektion eingeführt.

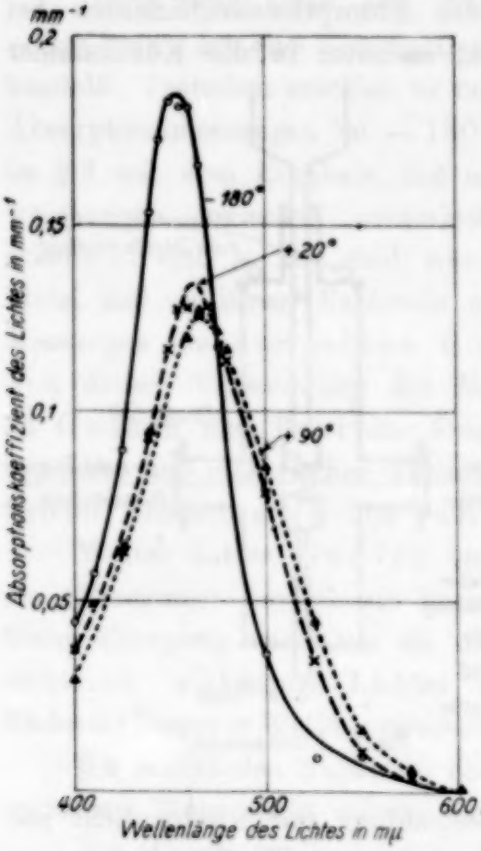


Fig. 2.
Änderung der optischen Absorption von verfärbtem natürlichen NaCl mit der Temperatur.

§ 3. Parallelität zwischen Lichtabsorption und lichtelektrischer Leitfähigkeit bei — 180°. Die Fragestellung wurde bereits im § 1 eingehend erörtert. Fig. 2 gibt Messungen des Absorptionskoeffizienten von durch Röntgenbestrahlung gelb verfärbtem natürlichen NaCl in unerregtem Zustande bei — 180°, Zimmertemperatur und + 90°. Zur Herstellung des unerregten Zustandes fand vor jeder Einzelmessung eine etwa eine Minute dauernde intensive Bestrahlung des NaCl-Kristalles mit „langwelligem" Licht statt[1])[2]). Bei tiefer Temperatur kam dabei

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **3**, 123, 1920; **30**, 14, 1924.

[2]) Zur Ausführung der Messungen bei + 90° war der Kristall in einem elektrischen Ofen eingebaut. Auf die Beseitigung der Erregung mit langwelligem Lichte konnte hier in Anbetracht der hohen Temperatur verzichtet werden. (Vgl. Gudden und Pohl, ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925.)

nicht das rote Ende des sichtbaren Spektrums, sondern, der Verschiebung der Absorptionsbande entsprechend, das Spektralgebiet von 550 bis 650 mμ zur Anwendung.

Die Verteilungskurve wird mit sinkender Temperatur schmäler, ihr Maximum wird höher und verschiebt sich nach kürzeren Wellen. Der

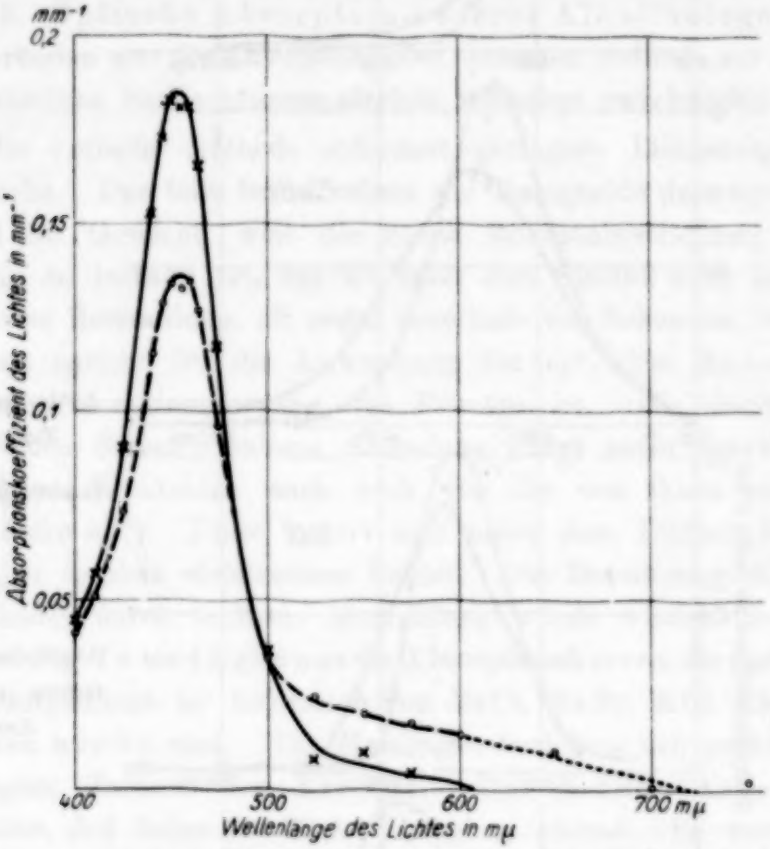
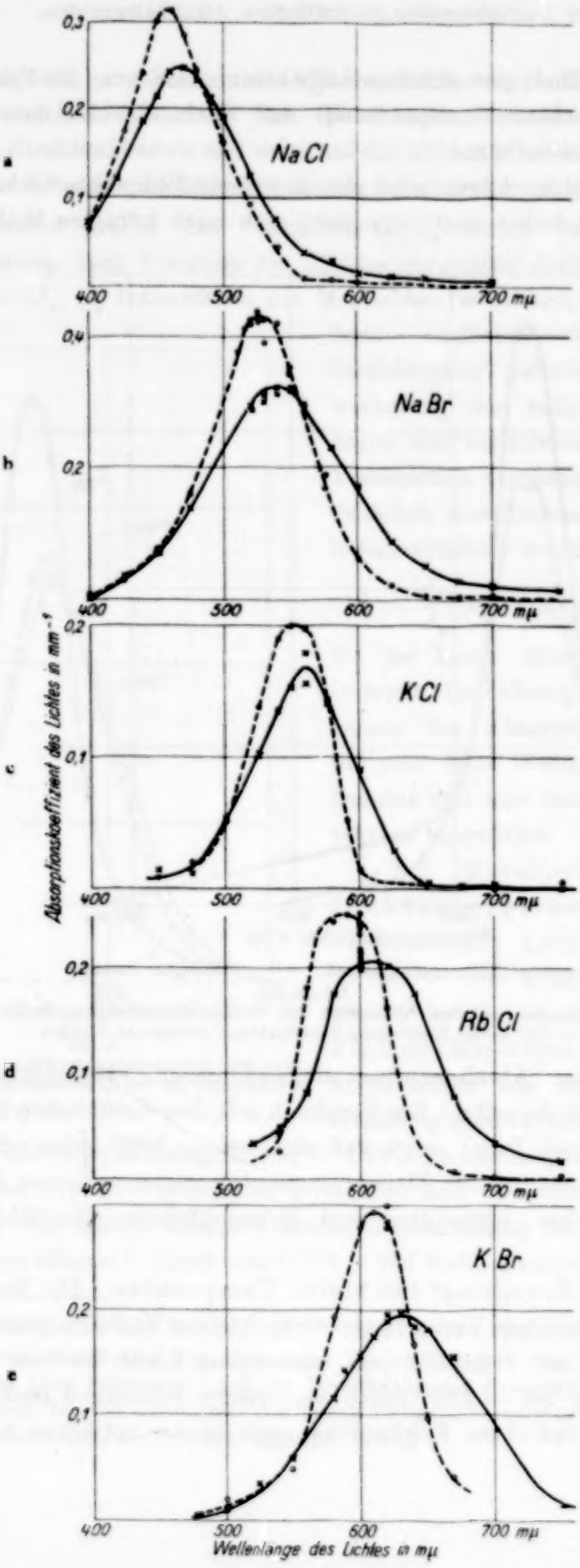


Fig. 3.
Änderung der optischen Absorption von verfärbtem natürlichen NaCl bei — 180° durch Einwirkung lichtelektrisch wirksamen Lichtes.

von ihr und der Abszissenachse eingeschlossene Flächeninhalt bleibt dabei angenähert derselbe. Ein Vergleich mit den elektrischen Messungen von Gudden und Pohl zeigt, daß sich bei — 180° keine erkennbaren Abweichungen von der für Zimmertemperatur nachgewiesenen Beziehung zwischen optischer Absorption und lichtelektrischer Leitfähigkeit ergeben (§ 1).

§ 4. Die „Erregung" bei tiefer Temperatur. Die bei Zimmertemperatur beobachtete Verzerrung der spektralen Verteilungskurve durch Vorbestrahlung mit lichtelektrisch wirksamem Licht ist von Gudden und Pohl auch bei — 180° durch elektrische Messungen nachgewiesen. Fig. 3 beweist, daß diese Erscheinung auch in der optischen Absorption



Ausgezogen: Zimmertemperatur.

Gestrichelt: — 180°.

Fig. 4.

Absorption von verfärbten synthetischen Kristallen.

bei tiefer Temperatur auftritt. Das Maximum wird durch die Vorbestrahlung erniedrigt, die Absorption für lange Wellen vergrößert. Die Vorbestrahlung erfolgte mit der Bogenlampe durch ein Kupferoxydammoniakfilter etwa 10 Sekunden lang kurz vor jeder Messung. Ausleuchtendes Licht 550 bis 650 mμ.

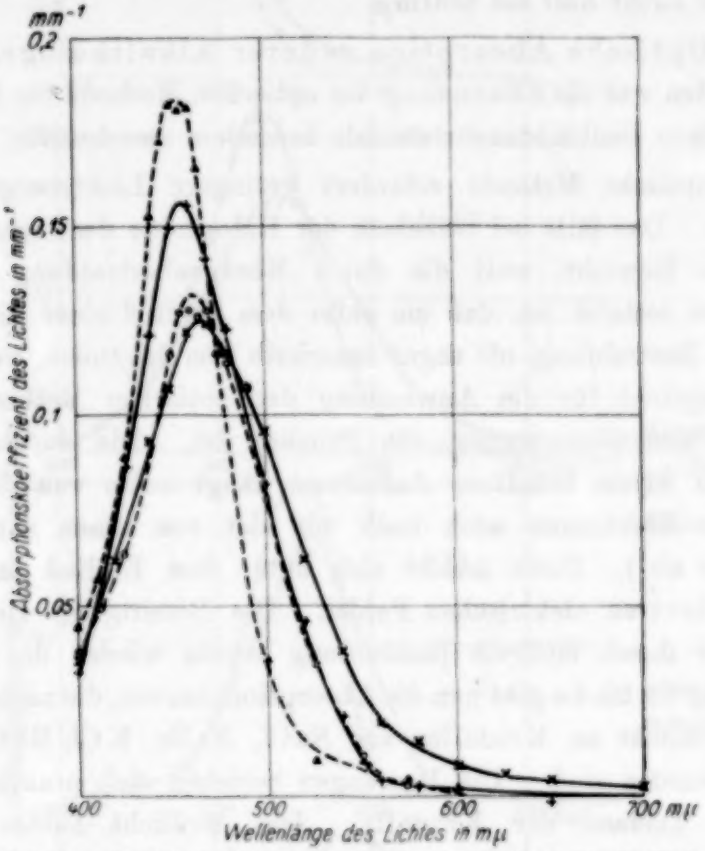
§ 5. Optische Absorption anderer Alkalihalogenide. Aus zwei Gründen war die Anwendung der optischen Methode zur Erweiterung des bisherigen Beobachtungsmaterials besonders zweckmäßig.

Die optische Methode erfordert geringere Lichtenergien als die elektrische. Das fällt bei einzelnen der Halogenide deswegen als großer Vorteil ins Gewicht, weil die durch Röntgenbestrahlung verursachte Färbung so instabil ist, daß sie unter dem Einfluß einer lichtelektrisch wirksamen Bestrahlung, oft sogar innerhalb von Sekunden, verschwindet. Zweitens spricht für die Anwendung der optischen Methode, daß der optische Absorptionsvorgang das Primäre ist. Die durch den lichtelektrischen Strom erhaltene Aufladung hängt außer von der Zahl der ausgelösten Elektronen auch noch von der von ihnen zurückgelegten Wegstrecke ab[1]). Diese ändert sich unter dem Einfluß der sich ausbildenden inneren elektrischen Felder. Die Beseitigung dieser inneren Gegenfelder durch feldfreie Bestrahlung würde wieder die Entfärbung fördern. Fig. 4a bis 4e gibt nun die Absorptionskurven, die nach Verfärbung mit Röntgenlicht an Kristallen von NaCl, NaBr, KCl, RbCl und KBr gemessen worden sind. Die Messungen beziehen sich praktisch auf den unerregten Zustand der Kristalle. Das Meßlicht hatte so geringe Intensität, daß keine merkliche Erregung eintrat. Es war besser, hier ausnahmsweise eine schwache Erregung mit in den Kauf zu nehmen, als die spontane Entfärbung noch durch langwelliges Licht zu beschleunigen, das zur Beseitigung der Erregung nötig gewesen wäre. Sämtliche Kristalle waren durch Auskristallisieren aus der Schmelze gewonnen worden. Es zeigte sich bei allen Absorptionskurven genau wie beim natürlichen NaCl mit sinkender Temperatur die Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellen, die Vergrößerung der Absorption im Maximum und eine Verschmälerung derart, daß der von der Kurve und der Abszissenachse eingeschlossene Flächeninhalt angenähert der gleiche bleibt.

§ 6. Ein Vergleich der Änderung der Absorptionskurve mit steigender Temperatur und bei Erregung zeigt qualitativ eine bemerkenswerte Über-

[1]) Vgl. B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **16**, 170, 1923.

einstimmung. In beiden Fällen finden wir vor allem Vergrößerung der Halbwertsbreiten und Verlagerung des Maximums zu längeren Wellen. Wir sehen den Grund für diese Übereinstimmung darin, daß sowohl durch Vergrößerung der Wärmeschwingungen wie durch das Einsprengen



× Synthetisches NaCl bei Zimmertemperatur. + Synthetisches NaCl bei − 180°.
○ Natürliches NaCl bei Zimmertemperatur. ▲ Natürliches NaCl bei − 180°.

Fig. 5.

Vergleich der Absorptionen von verfärbtem natürlichen und synthetischen NaCl.

freier Ladungen in das Gitter die Ordnung des Kristallgitters gestört wird und dadurch die auf die Absorptionszentren wirkenden Kraftfelder verschiedenartiger werden.

Zu dieser Auffassung paßt sehr gut eine allgemeine, in Fig. 5 durch ein Beispiel belegte Erfahrung: Das Maximum der Absorption liegt um so kurzwelliger, je kleiner die Halbwertsbreite der Absorptionskurve ist. Ferner ist die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite um so größer, je kleiner die Halbwertsbreite selbst ist, je geringer also nach Auffassung von Gudden und Pohl die unabhängig von der Temperatur bestehenden Gitterstörungen sind. Die Figur bezieht sich auf einen guten natürlichen NaCl-Kristall und einen weniger guten, aus dem Schmelz-

fluß kristallisierten. Die Messungen lassen sich nach Halbwertsbreite wie nach Lage des Maximums in folgende Reihe ordnen.

Tabelle 1.

Kristall	λ_{max} mμ	Halbwertsbreite mμ	Zuwachs bei 200° Temp.-Steig. Proz.
Natürlicher bei — 180°	454	54	
Synthetischer bei — 180°	457	78	44
Natürlicher bei + 20°	464	80	27,5
Synthetischer bei + 20°	467	100	

Entsprechendes ergab ein Vergleich von gutem natürlichen aus dem Schmelzfluß kristallisierten Sylvin:

Tabelle 2.

	λ_{max} mμ	Halbwertsbreite mμ	Zuwachs bei 200° Temp.-Steig. Proz.
Natürlicher Sylvin bei — 180°	546	52	
Synthetischer KCl bei — 180°	551	67	44
Natürlicher Sylvin bei + 20°	562	78	27,5
Synthetischer KCl bei + 20°	563	88	

Gitterfehler aller Art wirken also in gleichem Sinne wie hohe Temperatur. Das hat eine wichtige Folge: Will man die Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption untersuchen, indem man durch Abkühlung des Kristalles die ungestörte Absorptionskurve herzustellen sucht, so kann das nur an fehlerfreien Kristallen Erfolg haben. Aus diesem Grunde haben Gudden und Pohl ihre Versuche bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs zeitweilig unterbrochen. Es soll erst Kristallmaterial mit größtmöglicher Fehlerfreiheit beschafft werden.

Abschließend bringen wir unsere bisherigen Ergebnisse noch einmal in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die Zahlen der Tabelle 3 schwanken aus den am Anfang dieses Paragraphen angeführten Gründen um etliche mμ je nach Herkunft und Fehlerfreiheit der Kristalle, ebenso wie die bald runden, bald spitzigen Formen der Absorptionskurven in Fig. 4 nur durch individuelle Kristalleigenheiten bedingt sind. Das ändert aber nichts an der gesicherten Tatsache, daß diese Kurven, von den kleinen individuellen Schwankungen abgesehen, für das Grundmaterial völlig charakteristisch sind und nicht etwa von zufälligen Beimengungen herrühren. Ich verweise auf eine zusammenfassende Darstellung über die Verfärbung der Alkalihalogenide,

die Gudden und Pohl demnächst im neuen Jahrbuch für Mineralogie erscheinen lassen.

Tabelle 3.

Kristallart (aus Schmelzfluß kristallisiert)	Farbe	λ_{max} in mμ		Halbwertsbreite in mμ	
		bei −180°	bei +20°	bei −180°	bei +20°
NaCl . . .	bernsteingelb	458	470	80	100
NaBr . . .	violett	528	540	84	120
KCl . . .	blauviolett	550	563	66	84
KBr . . .	tiefblau	612	630	72	∼ 130
RbCl . . .	seegrün [1])	590	609	70	98

Bei Ausführung der Versuche wurden Mittel des Kaiser Wilhelm-Instituts für Physik und des Elektrophysikausschusses der Notgemeinschaft benutzt.

Zusammenfassung im ersten Paragraphen.

Göttingen, Erstes Physik. Institut der Universität, Januar 1926.

[1]) Am Zustandekommen dieses Farbtones ist außer der in Fig. 4d dargestellten Absorption eine andersartige, hier nicht eingezeichnete Absorption im Violetten beteiligt. Nach ihrem Verhalten gegenüber Belichtung und Erwärmung handelt es sich um färbende Partikel, wie sie Gyulai kürzlich in kolloidal verfärbtem NaCl untersucht hat. (ZS. f. Phys. 35, 411, 1926.)

Versuche über die Richtung der Höhenstrahlung im Meeresniveau.

Von **L. Myssowsky** und **L. Tuwim** in Leningrad.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1926.)

Im Wasserturm des Polytechnischen Instituts in Leningrad wurde die Intensitätsverteilung der Höhenstrahlung in verschiedenen Richtungen mittels Abblendung bestimmter räumlicher Winkel durch eine in der Höhe von 35 m über dem Erdboden gelegene, 2 m tiefe und 9 m breite Wasserschicht untersucht. Es wurde gefunden, daß die gesamte harte Strahlung ausschließlich von oben kommt, und ihre Intensität vom Azimut unabhängig ist. Die Abhängigkeit vom Einfallswinkel wurde untersucht und durch eine Kurve dargestellt. Eine ausführliche Betrachtung der Kurve zeigt, daß diese Abhängigkeit durch Absorption in der Atmosphäre hervorgerufen wird, daß ursprünglich aber die Höhenstrahlung gleichmäßig von der Himmelskugel auf die Erde kommt. Auf Grund dieser Kurve wird der wahre Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung aus den Ergebnissen unserer Onegaseeversenkungen berechnet. Er ergibt sich für Wasser gleich $(2{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}.

Schon bald nach der Entdeckung der Zunahme der Ionisation in luftdichten Gefäßen mit der Höhe wurden Forschungen angestellt, um eine dafür verantwortliche von oben kommende durchdringende Strahlung, die Höhenstrahlung, durch Richtungsversuche nachzuweisen. So meinte Gockel[1]) aus seinen Schweizer Gletscherspaltversuchen im Jahre 1915 den Schluß ziehen zu dürfen, daß die angenommene Höhenstrahlung vertikale Abwärtsrichtung hat. Dagegen zog Kolhörster[2]) aus seinen ganz analogen, nur mit verbesserten Apparaten ausgeführten Versuchen den Schluß, daß für die Ionisation nach Ausschluß der Erdstrahlung ein 50° breiter Himmelskreis um den Zenit in Betracht kommt. Auf einem anderen Wege versuchte Swann[3]) dieselbe Frage zu beantworten. Die in einem halb aus Blei, halb Aluminium verfertigten Ionisationsgefäß beobachtete natürliche Zerstreuung änderte sich bei verschiedenen Lagen des Gefäßes, und zwar so, daß Swann daraus die Existenz einer Strahlung folgern konnte, welche von oben komme und in sekundären Wirkungen vollkommen analog der γ-Strahlung sei. Endlich sei noch erwähnt, daß Kolhörster[4]) und unlängst auch Millikan[5]) aus ihren Versuchen über

---

[1]) Phys. ZS. **16**, 345, 1915.
[2]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1923, S. 366.
[3]) Bull. Nat. Res. Counc. Amer. Geophys. Union Rep. **17**, 73, 1922.
[4]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 120.
[5]) Nature **116**, 823, 1925.

den täglichen Gang der Ionisation in geschlossenen Gefäßen, wenn die Verhältnisse passend gewählt sind (Abschirmung der Erdstrahlung), den Schluß zogen, daß bei der Annahme der Existenz einer kosmischen ionisierenden Strahlung im Universum eine solche Strahlung in erster Annäherung nach allen Richtungen unabhängig von der Zeit dieselbe Intensität haben muß.

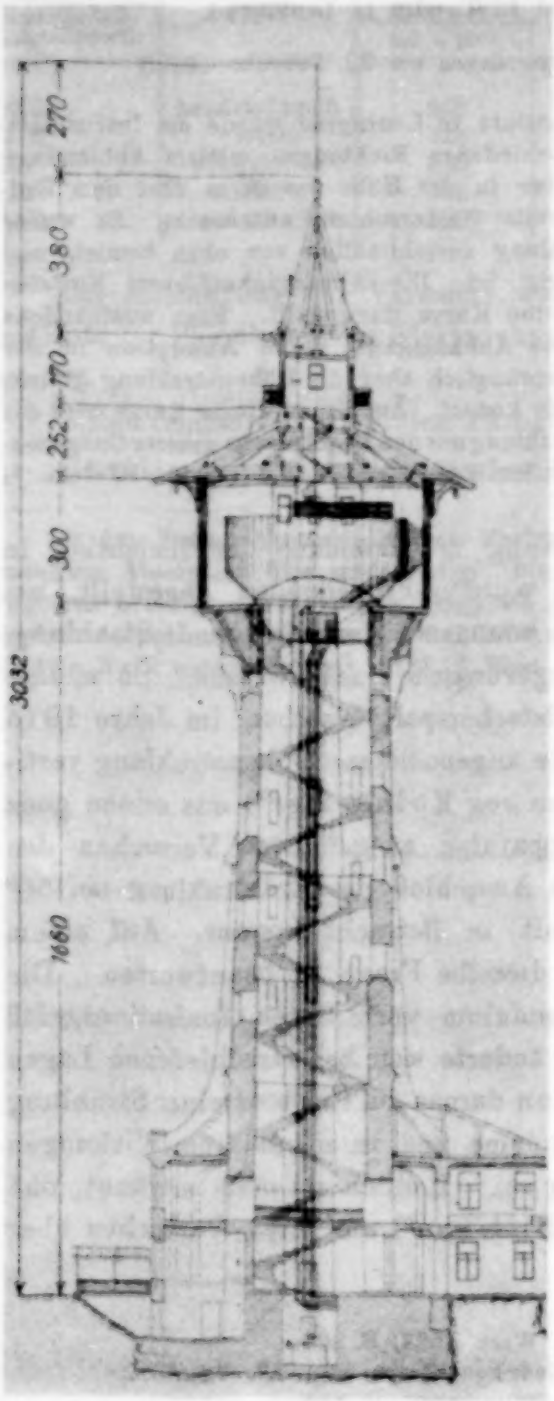


Fig. 1.

Wie diese Übersicht zeigt, sind bis jetzt schon viele Richtungsversuche angestellt, jedoch kann keiner von ihnen als entscheidend gelten. Z. B. hielt es noch im Herbst 1925 Hoffmann[1]) für möglich, sogar die Existenz einer durchdringenden Höhenstrahlung im Meeresniveau zu leugnen.

Alle erwähnten Versuche hatten den Nachteil, daß der entstellende Einfluß der radioaktiven Verunreinigungen in den das Meßinstrument umgebenden Körpern nicht ausgeschlossen werden konnte, was auch von den Autoren jener Experimente betont wird[2]). Deshalb haben wir unsere Messungen in einem Wasserturm ausgeführt, wo Einflüsse der Radioaktivität der Umgebung des Elektroskops vollständig eliminiert wurden.

Die Einrichtung des Turmes beim Polytechnischen Institut in Leningrad, wo unsere Versuche stattfanden, ist aus

[1]) Phys. ZS. **26**, 669, 1925.

[2]) Siehe z. B. Phys. ZS. **25**, 445, 1924.

Fig. 1 ersichtlich. Ein großer Wasserbehälter aus 4 bis 5 mm dickem Eisen, dessen zylindrischer Teil 9,12 ± 0,03 m Durchmesser und 2,74 ± 0,01 m Höhe hat, liegt mit seiner kreisförmigen scharfen Kante cc' (Fig. 2) auf den oberen Rändern der Ziegelmauer des Turmes in einer Höhe von 35 m über dem Erdboden.

Der Durchmesser von cc' ist 6,10 ± 0,03 m, die Länge bc 2,11 ± 0,03 m. Alle Teile des Turmes, welche oberhalb der Unterlage

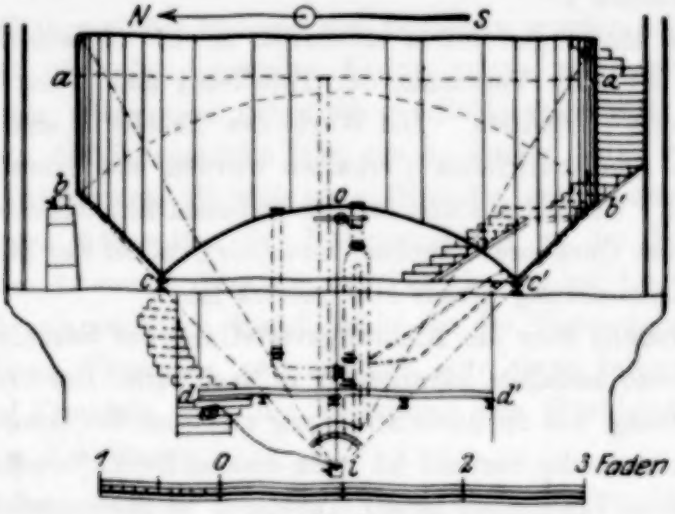


Fig. 2.

des großen Behälters liegen, bestehen nur aus Holz und Eisen, mit Ausnahme einer kleinen Ziegelerhöhung nordwestlich vom Behälter. Die schraubenförmige Treppe, welche durch den Schaft des Turmes zum Behälter führt, ist ziemlich schmal, so daß der innere Teil des Turmes ganz frei bleibt. Deswegen konnte der Apparat durch eine in der Diele dd' zentral angebrachte Öffnung an einem über die Rolle o geworfenen Seile in eine beliebige Tiefe genau axial heruntergelassen werden.

Außerdem blieb auf den oberen Rändern der Mauer des Turmes genügend Platz, um das Elektroskop an einem beliebigen Orte seitwärts vom Behälter aufzustellen (z. B. im Punkte b). Auch konnte das Meßinstrument zentral in einer geringen Höhe über der Wasseroberfläche aa' (Fig. 2) auf einer kleinen eisernen Brücke (Fig. 1) aufgestellt werden.

Zur Füllung des Behälters diente ein nahe liegender Brunnen, dessen Wasser durch eine Dreikolbenpumpe heraufbefördert und darauf durch einen Hahn auf beliebig lange Zeit im Behälter abgesperrt werden konnte. Bei unseren Versuchen schwankte die Höhe der Wasserschicht über O zwischen 2,50 und 2,35 m. Die Pumpe mit dem Hahn befindet sich in

einem seitlich gelegenen Keller und ist in der Fig. 1 nicht gezeichnet. Dank der Dampfheizung war die Temperatur an jeder Stelle während aller Messungen konstant; sie betrug 17 bis 18° C auf der unteren Brücke und 3 bis 4° C auf der oberen, unmittelbar unter dem Behälter 7 bis 8° C. Diese Temperaturänderungen konnten gar keinen Einfluß auf die Messungen ausüben, weil wir dasselbe von Temperatureinflüssen unabhängige Kolhörstersche Elektroskop benutzten, womit unsere Onegaseeversuche ausgeführt wurden[1]).

Was die Messungen selbst anbetrifft, so ist zu bemerken, daß das Elektroskop bei allen Versuchen der Tabellen 1 und 2 mit der kleineren Empfindlichkeit[1]) arbeitete. Die Werte der Tabelle 3 sind dagegen mit der größeren Empfindlichkeit[1]) erhalten worden, mit Ausnahme von 85, 120 und 122. Überall wurden für die Stromstärken dieselben Einheiten wie bei unseren Onegaseeversuchen verwendet, wobei der Strom nach Abschluß der Erdstrahlung gleich 100 gesetzt ist.

Die Versuche über die Richtungsverteilung der Strahlungsintensität im Meeresniveau zerfallen naturgemäß in drei Teile: der erste besteht in der Untersuchung, wie die harte Strahlung zwischen der Himmelshalbkugel und der Erdoberfläche verteilt ist. Zu diesem Zweck wurden Messungen angestellt, deren Ergebnisse in der Tabelle 1 zusammengefaßt sind.

Tabelle 1.

Messungsort	Stromstärke				Differenz
	Mit Wasser		Ohne Wasser		
	13. Dez.	14 Dez.	20. Dez.	21. Dez.	
Über dem Wasserbehälter	112 ± 1	111 ± 1	113 ± 1	111 ± 1	$1/2 \pm 1 1/2$
Unter dem Wasserbehälter	85 ± 1		120 ± 1		35 ± 2

Die Messungen über dem Wasserbehälter fanden auf der dritten Stufe der eisernen Treppe, welche von der Brücke zum Turmgipfel führt (Fig. 1), in der Höhe 0,9 bis 1,1 m über der Wasseroberfläche des vollen Behälters statt. Bei der Ausführung der Messungen an der gleichen Stelle ohne Wasser wurden im Behälter, um γ-Strahlen aus dem Turme abzuschirmen, dennoch 20 bis 30 cm Wasser über der zentralen Kuppe o (Fig. 2) zurückbehalten. Durch Messungen auf dem Turmgipfel bei leerem Behälter wurde festgestellt, daß dadurch keine harten Strahlen abgeblendet werden, weil sich hier ein Wert ergab, der sogar etwas geringer war als

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 299, 1925.

auf der Brücke. Die Messungen unter dem Wasserbehälter erfolgten genau zentral 20 bis 30 cm unter der Rolle o (Fig. 2). Auch in diesem Falle wurde bei den Versuchen mit leerem Behälter, um nur von oben kommende Strahlen abzuschirmen, das Wasser bis zur Höhe des Elektroskops im Teile $bcoc'b'$ zurückgehalten. Man konnte sich leicht überzeugen, daß die in der Tabelle 1 angegebene starke Stromabnahme praktisch ausschließlich auf Kosten harter Strahlen erfolgt, obwohl die Stromstärke über dem Behälter um etwa 10 Proz. größer war als auf dem Onegasee. Während der Füllung des Behälters wurden nämlich, als die Wasserschicht über der zentralen Kuppe schon mehr als ein halbes Meter hoch war, Messungen unterhalb der Rolle angestellt. Am 12. Dezember betrug die Stromstärke 108, am 1. Januar 110, wobei die entsprechenden Abnahmen 12 und 10 vollständig nach unseren Onegaseeversuchen durch Absorption der Höhenstrahlung in der Wasserschicht[1]) erklärt werden können. Wie aus der Tabelle 1 folgt, liegt der Sitz der harten Strahlung praktisch ausschließlich in der Himmelshalbkugel. Die Resultate dieses Versuches geben jedoch nur einen Integraleffekt, aber keine nähere Kenntnis über die Verteilung der Strahlungsintensität in verschiedenen Richtungen.

Die nächste Aufgabe ist, die Abhängigkeit der Strahlungsintensität vom Azimut zu untersuchen. Dazu wurden Messungen um den Behälter herum im Norden, Süden, Osten und Westen ausgeführt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Messungsort	Stromstärke: Mit Wasser (2. u. 3. Januar)		Stromstärke: Ohne Wasser (30. u. 31. Dez.)		Differenz	
N	119,4[2])		132,4[2])		13,0	
S	113,5	$\pm$ 0,5	126,8	$\pm$ 0,5	13,3	$\pm$ 1,0
O	115,2		127,0		11,8	
W	119,4[2])		133,2[2])		13,8	
				Mittel	12,8	$\pm$ 1,0

Der Apparat befand sich in diesem Falle auf einem hölzernen Tischchen auf der Höhe der Kante des Behälters bb' in einer Entfernung 15 bis 25 cm von dieser (Fig. 2). Wiederum wurde bei Messungen ohne Wasser der Behälter nur bis zur Höhe des Instruments entleert. Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die Strahlungsintensität vom Azimut

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 299, 1925.

[2]) Hier sehen wir offenbar die Wirkung der oben erwähnten Ziegelerhöhung.

unabhängig und in diesen Verhältnissen bei allen Stellungen des Instruments die Absorption etwa dreimal kleiner ist als unter dem Wasserbehälter.

Der letzte Teil der Untersuchung besteht in der Ermittlung der Abhängigkeit der Strahlungsintensität vom Einfallswinkel. Die Resultate dieser Messungen sind in der Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3.

Messungsort		Winkel ϑ	Stromstärke		Differenz J_ϑ
Abstand von 0 in Metern	Höhe n-ter Treppenstufe unterhalb dd'		Mit Wasser (13. und 14. Dez.)	Ohne Wasser (16. und 17. Dez.)	
0,2	—	90	85	120	35
3,1	0	54 (45 ± 9)	90	122	32
8,1	30	25 ± 3	130	140	10
17,2 ± 0,1	94	14 ± 2	137 ± 1	140 ± 1	3 ± 2
22,1	130	11 ± 1	139	140	1
33,4	213	7 ± ½	132	131	−1
—	—	0	—	—	0

Die in dieser Tabelle angegebenen Winkel ϑ sind die Mittelwerte aus $\measuredangle \frac{1}{2} a i a'$ und $\measuredangle \frac{1}{2} b i b'$ (Fig. 2) mit Ausnahme des Winkels $\vartheta = 54^0$, wo es wegen der Form des Behälters genügte, nur $\measuredangle \frac{1}{2} b i b'$ zu berücksichtigen, wie es aus der Fig. 2 zu ersehen ist. Wenn man auf der Abszissenachse die Winkel, auf der Ordinatenachse die Differenzen der Tabelle 3 aufträgt, so erhält man eine Kurve, die in Fig. 3, I wiedergegeben ist. Der Punkt $\vartheta = 90^0$ entspricht Messungen in einer Entfernung von 20 bis 30 cm unterhalb der Rolle; der Punkt $\vartheta = 54^0$ wurde auf der Diele dd', und endlich der Punkt $\vartheta = 7^0$ auf der unteren Brücke des Turmes (Fig. 1) erhalten. Bei den Winkeln 25^0, 14^0, 11^0 erfolgten die Ablesungen auf der Treppe durch Heranziehen des Apparates an einer Schnur, wie in Fig. 2 schematisch angedeutet ist. Bei allen Punkten, außer $\vartheta = 90^0$, war der Behälter bei den Messungen ohne Wasser vollständig durch den in Fig. 2 gezeichneten Hahn c' von Wasser befreit.

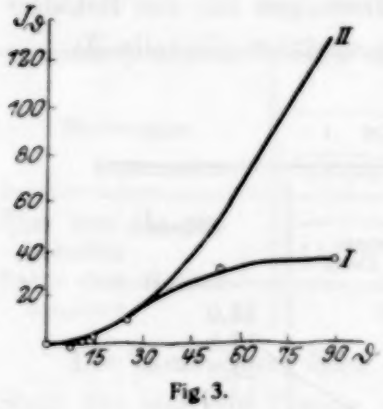


Fig. 3.

Aus den folgenden Betrachtungen kann man sich leicht überzeugen, daß die erhaltene Kurve mit genügender Annäherung die Abhängigkeit

der in einem Kegel mit vertikaler Achse enthaltenen gesamten Strahlungsintensität J_ϑ vom halben Öffnungswinkel ϑ (z. B. $\sphericalangle \frac{1}{2} a i a'$ der Fig. 2) des Kegels angibt. Denn in den Größen, deren Differenzen als Ordinaten der Punkte der Kurve auftreten, kommt einmal bei leerem Behälter die volle Strahlungsintensität J_ϑ vor, das andere Mal, nämlich bei vollem Behälter, wegen der Absorption in der Wasserschicht, nur ein Teil von ihr: $J_\vartheta e^{-\mu h}$, und als Differenz: $J_\vartheta(1 - e^{-\mu h})$, weil der Behälter sich in erster Annäherung als Kugelschicht von der Dicke h erweist, wie es aus der Fig. 2 $bcc'b'$ zu ersehen ist, und weil alle außerhalb des Kegels gelegenen Strahlen sich bei der Differenzbildung aufheben.

Auf Grund der Annahme, daß die Höhenstrahlung außerterrestrischen Ursprungs und im Universum gleichmäßig verteilt ist, erhält man bei Vernachlässigung der Erdkrümmung eine theoretische Kurve I, deren Gleichung:

$$J_\vartheta = \tfrac{1}{2} J \int_0^\vartheta e^{-\mu H \sec\vartheta} \sin\vartheta \, d\vartheta$$

ist, wo J die Strahlungsintensität im freien Universum, H die Höhe der „homogenen" Atmosphäre ($8{,}0 \cdot 10^5$ cm), μ der Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung in Luft bei 0^0 C und Atmosphärendruck ist. Die Vergleichskurve II ist in der Annahme gezeichnet, daß keine Absorption in der Atmosphäre stattfindet (wobei die Ordinaten im Verhältnis $e^{-\mu H} : 1$ verkürzt sind). Es stellt sich heraus, daß alle Angaben der Tabelle 3 auf der theoretischen Kurve I[1]) liegen, wenn $\mu_{\text{Luft}} = (2\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}) \cdot 10^{-6}\,\text{cm}^{-1}$, also $\mu_{H_2O} = (2\frac{1}{4} \pm \frac{1}{2}) \cdot 10^{-3}\,\text{cm}^{-1}$ angenommen wird. Dieser Wert ist beträchtlich kleiner als der von uns aus den Onegaseeversuchen[1]) berechnete [$\mu_{H_2O} = (3{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}$]. Der Unterschied erklärt sich aber, wenn man berücksichtigt, daß der dort angegebene Wert bei der Annahme eines vertikalen Bündels erhalten wurde; falls man aber aus denselben Messungen den Absorptionskoeffizienten unter Voraussetzungen, welche der Wirklichkeit entsprechen, berechnet, wird er für Wasser gleich $(2{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}\,\text{cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit der Kurve Fig. 3 sein.

Die Ergebnisse unserer Richtungsversuche stehen im Einklang mit den Resultaten der anderen Autoren. Millikan[2]) hat in seiner letzten

---

[1]) Eine für die numerische Berechnung sehr geeignete Transformation des Integrals der rechten Seite der Gleichung für J_ϑ findet sich bei L. V. King, Phil. Mag. (6) **22**, 245, 1912, Formeln 6 und 7. Tabellen dazu siehe Bretschneider, ZS. f. Math. u. Phys. **6**, 137—139, 1861 [wo anstatt $Ei(x)$ die Bezeichnung $li\,e^x$ gebraucht wird].

[2]) Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 48, 1926.

Arbeit bei Versenkungen des Apparates bis etwa 20 m Tiefe für den Absorptionskoeffizienten einen Wert von derselben Größenordnung gefunden. Der größere Wert, welchen Kolhörster[1]) aus seinen Ballonbeobachtungen berechnet hat, ist wenigstens zum Teil ganz ebenso wie das Resultat unserer früheren Rechnung durch Nichtberücksichtigung der geneigten Strahlen zu erklären. Leider kann auch aus den Richtungsversuchen nicht viel über die Natur der Höhenstrahlung erkannt werden. Es könnte aber die von uns gefundene Unabhängigkeit der Intensität der Höhenstrahlung vom Azimut, woraus die Abwesenheit einer merklichen Ablenkung der Strahlen im Magnetfelde der Erde folgt, zugunsten der Ansicht gedeutet werden, daß die Höhenstrahlung eine harte Ätherstrahlung ist.

Der Verwaltung des Polytechnischen Instituts sprechen wir unseren Dank aus, daß wir die Möglichkeit erhielten, Versuche im Wasserturm des Instituts auszuführen.

Leningrad, Radiuminstitut d. Akad. d. Wissensch., 12. Febr. 1926.

[1]) W. Kolhörster, Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre, S. 59. Hamburg, Verlag von Henri Grand, 1924.

Notiz über die mechanischen Grundgleichungen der statistischen Mechanik.

Von G. Krutkow in Petersburg.

(Eingegangen am 24. Februar 1926.)

Es wird die in der statistischen Mechanik übliche Voraussetzung: die Parameter a treten nur in der potentiellen Energie auf, fallengelassen und die mechanischen Differentialgleichungen aufgestellt. Es stellt sich heraus, daß man gezwungen ist, außer dem „gebundenen" System ($a = \text{const}$) auch das „freie" System ($a \neq \text{const}$) zu betrachten, da man sonst für die Kräfte nach den Parametern falsche Resultate erhält (§ 1 bis 3). In § 4 wird kurz die Frage nach möglichen Änderungen in der statistischen Mechanik erörtert.

In allen Darstellungen der statistischen Mechanik wird immer die die Allgemeinheit der Betrachtung und den Anwendungsbereich einschränkende Voraussetzung gemacht, daß die äußeren Parameter a_λ, welche zusammen mit den (verallgemeinerten) Koordinaten q_r und Momenten p_r die Phase des mechanischen Systems bestimmen, nur in die potentielle Energie Φ eingehen, nicht aber in die kinetische Energie T [1]). Es hat also die Hamiltonsche Funktion die Form:

$$H(p, q; a) = T(p, q) + \Phi(q; a).$$

Nun ist diese Voraussetzung ganz unbegründet: man kann nicht nur Aufgaben konstruieren, die ihr nicht genügen, sondern begegnet solchen auch in der Wirklichkeit. Es ist also nicht zwecklos, die Frage zu behandeln: wie sind die mechanischen Grundgleichungen für den allgemeinen Fall

$$T = T(p, q; a), \quad \Phi = \Phi(q; a)$$

hinzuschreiben?

§ 1. Das betrachtete mechanische System ist ein „gebundenes" System: es ist den Bedingungsgleichungen

$$a_\lambda = \text{const} \quad (\lambda = 1, 2, \ldots) \tag{1}$$

unterworfen. Nun hat schon Lagrange gelehrt, wie man die „Kräfte in Richtung der Bindungen", also hier die „Kräfte nach den Parametern a_λ", durch Freimachen des Systems berechnen kann. Wir müssen also jedenfalls — um diese Kräfte richtig zu berechnen — auf das „freie" System, das den Gleichungen (1) nicht genügt, zurückgreifen. Wir setzen also für das „freie" System an:

$$T = \tfrac{1}{2} \sum_{r,s} c_{rs} \dot{q}_r \dot{q}_s + \sum_{s,\lambda} c_{s\lambda} \dot{a}_\lambda \dot{q}_s + \tfrac{1}{2} \sum_{\lambda,\nu} c_{\lambda\nu} \dot{a}_\lambda \dot{a}_\nu, \tag{2}$$

[1]) J. W. Gibbs, Statistical Mechanics; P. und T. Ehrenfest, Enc. d. math. Wiss. IV, 32; P. Hertz in Gans-Webers Repertorium.

wo die in den Indizes symmetrischen c Funktionen aller q und a sind. Gehen wir zu dem „gebundenen" System

$$\dot{a}_\lambda = 0 \quad (\lambda = 1, 2, \ldots)$$

über, so wird erhalten:

$$T_0 = \tfrac{1}{2} \sum_{r,s} c_{rs} \dot{q}_r \dot{q}_s.$$

Die Momente sind entsprechend:

$$\left.\begin{aligned} p_r &= \sum_s c_{rs} \dot{q}_s + \sum_\lambda c_{r\lambda} \dot{a}_\lambda, \\ p_r^0 &= \sum_s c_{rs} \dot{q}_s \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

und

$$\left.\begin{aligned} b_\lambda &= \frac{\partial T}{\partial \dot{a}_\lambda} = \sum_s c_{s\lambda} \dot{q}_s + \sum_\nu c_{\lambda\nu} \dot{a}_\nu, \\ b_\lambda^0 &= \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 = \sum_s c_{s\lambda} \dot{q}_s. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die Momente b_λ^0 sind also im allgemeinen nicht gleich Null; sie sind es, wenn jedes der a_λ zu allen q_r orthogonal ist.

§ 2. Das „gebundene" System genügt den Gleichungen $\dot{a}_\lambda = 0$; also soll man neben den a_λ die $\dot{a}_\lambda$ als unabhängige Variablen beibehalten. Andererseits ist es für die statistische Mechanik von Nutzen, wenn die Differentialgleichungen für die q_s kanonische Form haben, d. h. die p_s und q_s sollen unabhängige Variable sein. Bekanntlich erlaubt die Funktion

$$\mathfrak{R}(p, q, \dot{a}, a) = \sum_r p_r \dot{q}_r - T + \Phi, \tag{5}$$

die man etwa Routhsche Funktion nennen kann, die Differentialgleichungen in der gewünschten Form hinzuschreiben. Man hat für die Lagrangesche Funktion $L = T - \Phi$

$$\begin{aligned} \delta L &= \sum_r \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} \delta \dot{q}_r + \frac{\partial L}{\partial q_r} \delta q_r\right) + \sum_\lambda \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{a}_\lambda} \delta \dot{a}_\lambda + \frac{\partial L}{\partial a_\lambda} \delta a_\lambda\right) \\ &= \sum_r (p_r \delta \dot{q}_r + \dot{p}_r \delta q_r) + \sum_\lambda \left(b_\lambda \delta \dot{a}_\lambda + \frac{\partial L}{\partial a_\lambda} \delta a_\lambda\right) \end{aligned}$$

oder

$$\delta \mathfrak{R} = \delta \left(\sum_r p_r \dot{q}_r - L\right) = \sum_r (\dot{q}_r \delta p_r - \dot{p}_r \delta q_r) - \sum_\lambda \left(b_\lambda \delta \dot{a}_\lambda + \frac{\partial L}{\partial a_\lambda} \delta a_\lambda\right),$$

also:

$$\dot{p}_r = -\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial q_r}, \quad \dot{q}_r = \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial p_r} \tag{6}$$

und

$$A_\lambda = -\left[\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{a}_\lambda} - \frac{\partial L}{\partial a_\lambda}\right] = \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial \dot{a}_\lambda} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial a_\lambda}, \tag{7}$$

wenn A_λ die „Kraft des Systems nach dem Parameter a_λ“ ist. Um von dem „freien“ zu dem „gebundenen“ System überzugehen, muß man in den Gleichungen (6) und (7) rechterseits alle $\dot{a}_\lambda$ gleich Null setzen.

Was ist die Bedeutung von $\mathfrak{R}$? Macht man von den Formeln (2) und (3) Gebrauch und bezeichnet in (2) die Summen in ihrer Reihenfolge durch $T(\dot{q})$, $T(\dot{q}\,\dot{a})$, $T(\dot{a})$, so wird erhalten:

$$\mathfrak{R} = T(\dot{q}) - T(\dot{a}) + \Phi. \tag{8}$$

$\mathfrak{R}$ ist also nicht die Energie des „freien“ Systems. Hingegen ist

$$\mathfrak{R}_0 = T(\dot{q}) + \Phi \tag{9}$$

die Energie des „gebundenen“ Systems und, wenn in den p_s ausgedrückt, seine Hamiltonsche Funktion.

§ 3. Wir müssen nun $\mathfrak{R}$ als Funktion der p, q, $\dot{a}$, a darstellen. Dazu sind die Gleichungen (3) für die p_r nach den $\dot{q}_s$ aufzulösen und das Resultat in (5) einzusetzen. Nach einer ganz elementaren Rechnung erhält man:

$$\mathfrak{R} = \tfrac{1}{2}\sum_{r,s}\gamma_{rs}\,p_r p_s - \sum_{r,\lambda}\gamma_{r\lambda}\,p_r\dot{a}_\lambda + \tfrac{1}{2}\sum_{\lambda,\nu}\gamma_{\lambda\nu}\dot{a}_\lambda\dot{a}_\nu + \Phi. \tag{10}$$

Hier sind die γ_{rs} die Unterdeterminanten von $|c_{rs}|$ geteilt durch die Determinante der c_{rs}, $\gamma_{r\lambda} = \sum_s \gamma_{rs}c_{s\lambda}$, $\gamma_{\lambda\nu} = C_{\lambda\nu} - c_{\lambda\nu}$ mit $C_{\lambda\nu} = \sum_{r,s}\gamma_{rs}c_{r\lambda}c_{s\nu} = \sum_r \gamma_{r\nu}c_{r\lambda}$. Die zweite Summe in (10) verschwindet, wenn jedes a_λ zu allen q_r orthogonal ist; es scheint aber auch die Möglichkeit zu bestehen, daß die dritte Summe verschwinden kann, wenn eben

$$C_{\lambda\nu} = c_{\lambda\nu}$$

ist, wobei dann die $\dot{a}_\lambda$ in $\mathfrak{R}$ nur linear auftreten. Der Ausdruck (10) zeigt deutlich, daß $\mathfrak{R}_0$ die Hamiltonsche Funktion des „gebundenen“ Systems ist. Nun kann man sich leicht überzeugen, daß man hat:

$$\left(\frac{\partial\mathfrak{R}}{\partial q_i}\right)_0 = \frac{\partial\mathfrak{R}_0}{\partial q_i},\quad \left(\frac{\partial\mathfrak{R}}{\partial p_i}\right)_0 = \frac{\partial\mathfrak{R}_0}{\partial p_i},\quad \left(\frac{\partial\mathfrak{R}}{\partial a_\mu}\right)_0 = \frac{\partial\mathfrak{R}_0}{\partial a_\mu} \tag{11}$$

und

$$\left(\frac{\partial\mathfrak{R}}{\partial\dot{a}_\mu}\right)_0 \equiv \frac{\partial\mathfrak{R}_0}{\partial\dot{a}_\mu} = 0, \tag{12}$$

aber

$$\left(\frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{R}}{\partial\dot{a}_\mu}\right)_0 = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\mathfrak{R}}{\partial\dot{a}_\mu}\right)_0. \tag{13}$$

Die Differentialgleichungen für das „gebundene" System sind also:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathfrak{R}_0}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathfrak{R}_0}{\partial p_i}, \tag{14}$$

$$A_\lambda^0 = \left[\frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial \dot{a}_\lambda} - \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial a_\lambda}\right]_0 = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial \dot{a}_\lambda}\right)_0 - \frac{\partial \mathfrak{R}_0}{\partial a_\lambda}, \tag{15}$$

wo $\mathfrak{R}$, die Routhsche Funktion des „freien" Systems, durch (5) [oder (10)] gegeben ist und $\mathfrak{R}_0$ daraus entsteht, indem man alle $\dot{a}_\lambda$ gleich Null setzt; $\mathfrak{R}_0$ ist identisch mit der Hamiltonschen Funktion H des „gebundenen" Systems.

§ 4. Einen Unterschied gegenüber den alten Formeln weist, wie auch vorauszusehen war, nur die Formel (15) für A_λ^0 — die Kräfte nach den Parametern a_λ — auf, nämlich das erste Glied rechts. Es ist im Falle der „q-Orthogonalität" der a_λ exakt gleich Null, was aber schon bei recht einfachen Beispielen nicht zutrifft[1]). Andererseits ist zu beachten, daß die statistische Mechanik mit zeitlichen Mittelwerten arbeitet. Ist z. B. das System rein periodisch, so verschwindet das über eine Periode genommene Zeitmittel von $\dot{b}_\lambda^0$, und man erhält die bekannte Formel

$$\overline{A_\lambda^0} = -\overline{\frac{\partial \mathfrak{R}_0}{\partial a_\lambda}} = -\frac{\overline{\partial H}}{\partial a}. \tag{16}$$

Bleiben die b_λ^0 während der ganzen Bewegung endlich und wird, wie es in der statistischen Mechanik üblich ist, über eine unbeschränkt wachsende Zeitdauer gemittelt, so verschwinden die $\overline{\dot{b}_\lambda^0}$ ebenfalls. Aus diesem Grunde ist z. B. bei dem Beweis der adiabatischen Invarianz von V (der von der Fläche $H = \text{const}$ umschlossenen Phasenausdehnung), welcher von der Beziehung

$$A_\lambda^0 = -\frac{\partial H}{\partial a_\lambda} \tag{17}$$

Gebrauch macht[2]), leicht einzusehen, an welcher Stelle man das Raummittel durch das Zeitmittel ersetzen muß, um zum Resultat zu gelangen. In anderen Fällen ist manchmal das Raummittel durch das Raummittel des Zeitmittels zu ersetzen. Es scheint also, daß die meisten unter der engen Voraussetzung gewonnenen Resultate der statistischen Mechanik auch in dem hier betrachteten allgemeineren Falle ihre Gültigkeit behalten. Zum Schluß noch folgende Überlegung, in der nicht die Mittel-

[1]) Z. B. für das Rayleighsche Pendel siehe G. Krutkow und V. Fock, ZS. f. Phys. **13**, 200, 1923.

[2]) Siehe P. Hertz, Ann. d. Phys. **33**, 544, 1910. Der vom Verfasser gegebene Beweis (Verslag. Akad. Amsterdam **27**, 917, 1918. Proc. Amsterdam **21**, 1121, 1919) gebraucht die Beziehung nicht.

werte der A_λ^0 auftreten, sondern die A_λ^0 selbst. Gilt die Formel (17), so kann man leicht die mechanischen Grundgleichungen für den Fall erhalten, daß die Phase des Systems nicht durch die p, q und konstante Werte der a_λ, sondern durch die p, q und konstante Werte der Kräfte A_λ^0 bestimmt ist, vorausgesetzt, daß es einen Sinn hat, diesen Kräften konstante Werte vorzuschreiben (es ist dies z. B. nicht erlaubt, wenn für bestimmte Bewegungszustände die A_λ^0 gleich Null werden): wir haben

$$\delta H = \sum_r \left(\frac{\partial H}{\partial p_r}\delta p_r + \frac{\partial H}{\partial q_r}\delta q_r\right) + \sum_\lambda \frac{\partial H}{\partial a_\lambda}\delta a_\lambda$$

oder

$$\delta H = \sum_r \left(\frac{\partial H}{\partial p_r}\delta p_r + \frac{\partial H}{\partial q_r}\delta q_r\right) - \sum_\lambda A_\lambda^0 \delta a_\lambda$$

und

$$\delta\left(H + \sum_\lambda A_\lambda^0 a_\lambda\right) = \delta\mathfrak{H} = \sum_r \left(\frac{\partial H}{\partial p_r}\delta p_r + \frac{\partial H}{\partial q_r}\delta q_r\right) + \sum_\lambda a_\lambda \delta A_\lambda^0,$$

also

$$\left.\begin{aligned} \dot{p}_r &= -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial q_r}, \quad \dot{q}_r = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial p_r}, \\ a_\lambda &= \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial A_\lambda^0}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die Größe

$$\mathfrak{H}(p, q, A^0) = H + \sum_\lambda A_\lambda^0 a_\lambda \tag{19}$$

spielt hier die Rolle von H und entspricht — thermodynamisch verstanden — dem Gibbsschen Potential χ. Statt der Größe V hat man nun die Größe

$$V' = \int \cdots \int dp_1 \cdots dq_1 \cdots,$$

die Integration genommen über das Gebiet $\mathfrak{H} \leqslant$ const. In unserem Falle tritt an Stelle von $\mathfrak{H}$ die Größe

$$\mathfrak{H}' = H + \sum_\lambda \left(-\frac{\partial H}{\partial a_\lambda}\right) a_\lambda, \tag{20}$$

in welche nur die „potentiellen" Anteile der Kräfte eingehen. Dadurch wird die Deutung erschwert: nicht die Kräfte A_λ^0 sollen konstante Werte haben, sondern von jeder Kraft der Teil $-\frac{\partial H}{\partial a_\lambda}$.

Zum Schlusse möchte ich auch an dieser Stelle dem International Education Board für die Bewilligung eines Reisestipendiums danken.

Berlin, Januar 1926.

Zur Theorie des Thermioneneffektes. I.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 25. Januar 1926.)

Es wird der in vorhergehenden Veröffentlichungen diskutierte Druckeinfluß auf den Thermionenstrom eingehender untersucht und der Grad der Annäherung festgestellt, mit welchem er zu vernachlässigen ist. — Es wird ferner ein Ansatz für die freie Energie der festen Phase abgeleitet. Die derart erhaltenen Formeln für den Sättigungsstrom geben einige Hinweise zum Verständnis der Abweichungen bei Oxyden und adsorbierten Schichten der A-Konstante der Richardsonschen Formel von Dushmanschen Werten.

In einer vorhergehenden Abhandlung[1]) hat Verfasser versucht, die Elektronen- und Ionenemission aus glühenden Körpern, samt der eigentlichen Verdampfung, einheitlich vom Standpunkte der Phasenregel zu behandeln. W. Schottky hat einige Punkte dieser Überlegung angefochten[2]), insbesondere die vom Verfasser benutzte Annahme über die charakteristische Funktion eines Leiters, welcher Einwand als durchaus richtig anzuerkennen ist.

Es sollen nun hier die Ergebnisse von l. c. I wieder abgeleitet werden, ohne diesmal über die charakteristische Funktion Φ_2 des Leiters besondere Annahmen zu machen. Es wird also in den Endformeln eine unbestimmte Funktion Φ_2 oder deren verschiedene Ableitungen eingehen.

Weiter soll, von den molekulartheoretischen Betrachtungen über den Bau der Metalle ausgehend, ein Ansatz für Φ_2 gemacht werden, welcher von dem in l. c. I gegebenen verschieden ist. Dieser soll in die zuerst gewonnenen Formeln eingesetzt werden.

Die charakteristische Funktion eines Gemisches, bestehend aus n^x neutralen Molekülen, n^- Elektronen und n^+ Ionen, ist, wie bekannt, durch den Ausdruck gegeben:

$$\left.\begin{aligned}\Phi_1 = {} & n^x\left[\frac{-E^x}{T} + R\left(\log\frac{(2\pi m^x)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p^x\right)\right] \\ & + n^-\left[\frac{-E^-}{T} + R\left(\log\frac{(2\pi m^-)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p^-\right)\right] \\ & + n^+\left[\frac{-E^+}{T} + R\left(\log\frac{(2\pi m^+)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p^+\right)\right].\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

[1]) ZS. f. Phys. **33**, 606, 1925, zitiert l. c. I.

[2]) Ebenda **34**, 645, 1925.

Dabei bedeuten:

R die auf Mol bezogene Gaskonstante,

k die Boltzmannsche Konstante,

E^x, E^-, E^+ die Energien der entsprechenden Molekülarten, sofern diese ruhen,

m^x, m^-, m^+ die entsprechenden Molekülmassen,

T die absolute Temperatur,

p^x, p^-, p^+ die Partialdrucke der neutralen Moleküle, Elektronen und Ionen,

h die Plancksche Konstante.

Von der Berücksichtigung der Quantengewichte und Symmetriezahlen, was im allgemeinen Falle nötig ist, sehen wir hier der Einfachheit halber ab.

Führen wir den Gesamtdruck $p = p^x + p^- + p^+$ und die Konzentration

$$c^x = \frac{n^x}{n^x + n^- + n^+}, \quad c^- = \frac{n^-}{n^x + n^- + n^+}, \quad c^+ = \frac{n^+}{n^x + n^- + n^+} \tag{2}$$

ein, so können wir wegen

$$p^x = c^x p, \quad p^- = c^- p, \quad p^+ = c^+ p \tag{3}$$

den Ausdruck (1) auch so schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \Phi_1 = {} & n^x\left[-\frac{E^x}{T} + R\left(\log\frac{(2\pi m^x)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p - \log c^x\right)\right] \\ & + n^-\left[-\frac{E^-}{T} + R\left(\log\frac{(2\pi m^-)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p - \log c^-\right)\right] \\ & + n^+\left[-\frac{E^+}{T} + R\left(\log\frac{(2\pi m^+)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p - \log c^+\right)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Setzen wir

$$R\left(\log\frac{(2\pi m^x)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p\right) - \frac{E^x}{T} = \varphi^x, \tag{5}$$

$$R\left(\log\frac{(2\pi m^-)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p\right) - \frac{E^-}{T} = \varphi^-, \tag{6}$$

$$R\left(\log\frac{(2\pi m^+)^{3/2}}{h^3} + \frac{5}{2}\log kT - \log p\right) - \frac{E^+}{T} = \varphi^+, \tag{7}$$

so wird

$$\left.\begin{aligned} \Phi_1 = {} & n^x(\varphi^x - R\log c^x) + n^-(\varphi^- - R\log c^-) + n^+(\varphi^+ - R\log c^+) \\ = {} & \sum n_i(\varphi_i - R\log c_i), \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wobei die φ_i nur von Temperatur und Gesamtdruck abhängen.

Die charakteristische Funktion des Leiters sei Φ_2. Die einzige Voraussetzung, welche wir über Φ_2 machen, ist die übliche thermodynamische, d. h. Φ_2 ist eine homogene Funktion ersten Grades von n_2^+ und n_2^- der Mengen Ionen bzw. Elektronen der festen Phase. Denn die gleichzeitige Veränderung von n_2^+ und n_2^- im gleichen Verhältnis, welches einfach einer Veränderung der Gesamtmengen des Metalls äquivalent ist, muß Φ_2 im gleichen Verhältnis verändern.

Jedenfalls aber kann aus rein physikalisch-statistischen Gründen Φ_2 nicht einfach linear in n_2^+ und n_2^- sein.

Wir nehmen an, daß die gesamte charakteristische Funktion Φ des Systems, bestehend aus fester und gasförmiger Phase, gleich der Summe ist, also

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2. \tag{9}$$

Für die Bedingung des Gleichgemisches haben wir

$$\delta\Phi = \delta\Phi_1 + \delta\Phi_2 = 0. \tag{10}$$

Dies ergibt wegen

$$\sum \delta\varphi_i = 0 \quad \text{und} \quad \sum n_i \delta \log c_i = 0 \tag{11}$$

$$\sum (\varphi_i - R\log c_i)\,\delta n_i + \delta\Phi_2 = 0 \quad \text{oder}$$

$$\left.\begin{aligned}(\varphi^x - R\log c^x)\,\delta n^x + (\varphi^- - R\log c^-)\,\delta n^- + (\varphi^+ - R\log c^+)\,\delta n^+ \\ + \frac{\partial\Phi_2}{\partial n_2^+}\delta n_2^+ + \frac{\partial\Phi_2}{\partial n_2^-}\delta n_2^- = 0.\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Aus der Relation

$$\left.\begin{aligned}n^- + n^x + n_2^- = M^-, \\ n^+ + n^x + n_2^+ = M^+,\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

welche die Gesamtzahl M^- und M^+ der Elektronen bzw. Ionen festlegt, haben wir

$$\left.\begin{aligned}\delta n_2^- = -\delta n^- - \delta n^x, \\ \delta n_2^+ = -\delta n^+ - \delta n^x.\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Setzt man dies in (12) ein und führt noch die Beziehung ein:

$$\frac{\partial\Phi_2}{\partial n_2^+} = \eta^+, \quad \frac{\partial\Phi_2}{\partial n_2^-} = \eta^-, \tag{15}$$

so erhält man

$$\left.\begin{aligned}(\varphi^x - R\log c^x - \eta^+ - \eta^-)\,\delta n^x + (\varphi^- - R\log c^- - \eta^-)\,\delta n^- \\ + (\varphi^+ - R\log c^+ - \eta^+)\,\delta n^+ = 0.\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Da jetzt die drei Variationen δn^x, δn^- und δn^+ voneinander unabhängig sind, so haben wir:

$$c^x = \frac{(2\pi m^x)^{3/2}}{h^3} (kT)^{5/2} p^{-1} e^{-\frac{E^x}{RT} - \frac{\eta^+ + \eta^-}{R}}, \tag{17}$$

$$c^- = \frac{(2\pi m^-)^{3/2}}{h^3} (kT)^{5/2} p^{-1} e^{-\frac{E^-}{RT} - \frac{\eta^-}{R}}, \tag{18}$$

$$c^+ = \frac{(2\pi m^+)^{3/2}}{h^3} (kT)^{5/2} p^{-1} e^{-\frac{E^+}{RT} - \frac{\eta^+}{R}}. \tag{19}$$

Da gemäß der über $-\Phi_2$ gemachten Voraussetzung η^+ und η^- nur von dem Verhältnis n_2^+/n_2^- oder, was wegen

$$\frac{n_2^+}{n_2^-} = \frac{n_2^+ + n_2^-}{n_2^-} - 1 = \frac{1}{c_2^-} - 1$$

auf dasselbe hinausläuft, von c_2^- abhängen, so haben wir drei Gleichungen zwischen vier Variablen c^x, c^-, c^+ und c_2^-. Die vierte wird durch die Relation

$$c^+ + c^x + c^- = 1 \tag{20}$$

gegeben.

Gleichungen (17) bis (20) bestimmen also vollständig die innere Beschaffenheit der Phasen als Funktion von T und p. Die Gesamtmengen M^- und M^+ gehen dabei gar nicht ein, wie es ja auch nach der Phasenlehre sein muß[1]). Wollen wir die fünf Größen n^x, n^-, n^+, n_2^+, n_2^- selbst finden, so haben wir dann noch die Gleichungen (13) mitzunehmen und M^+ und M^- einzuführen[2]).

Um nun von den Ausdrücken (17) bis (20), welche in c_2^- transzendent sind, Gebrauch zu machen, überlegen wir, daß c_2^+ mit sehr großer Annäherung (bis etwa auf die zehnte Dezimale) gleich $\frac{1}{2}$ ist. Es werden dann η^+ und η^- bloß Funktionen der Temperatur und des Druckes. (Dies im allgemeinen Fall.) Mit den von Schottky und M. v. Laue benutzten Größen μ hängen η^+ und η^- wie folgt zusammen:

$$\eta^+ = \frac{\mu_+}{T}; \quad \eta^- = \frac{\mu_-}{T}. \tag{21}$$

Unter Benutzung von (3) und weiter der Relation

$$i_- = \frac{\varepsilon p^-}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (\varepsilon = \text{Elektronenladung}), \tag{22}$$

[1]) M. Planck, Thermodynamik, 5. Aufl., S. 201—203.

[2]) N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **35**, 905, 1926, zitiert als l. c. II.

welche den thermionischen Sättigungsstrom i_- mit der Elektronenladung und p^- verknüpft, erhalten wir

$$i_- = \frac{2\pi m^- k^2 \varepsilon}{h^3} T^2 e^{-\frac{E^- + \mu_-}{RT}}, \tag{23}$$

$$i_+ = \frac{2\pi m k^2 \varepsilon}{h^3} T^2 e^{-\frac{E^+ + \mu_+}{RT}}. \tag{24}$$

Der Elektronen- und Ionen-Sättigungsstrom ergibt sich hier als unabhängig vom Gesamtdruck insofern, als man μ_+ und μ_- als vom Druck unabhängig betrachtet.

Jedoch sieht man sofort ein, daß diese Unabhängigkeit nur als erste Näherung zutrifft. Sie ist durch die Näherung $c_2^+ = \frac{1}{2}$ bedingt. Würden wir die Gleichungen (17) und (19) streng nach c^+ c^x c^- und c_2^+ auflösen, so würden c^- und c^+ im allgemeinen nicht umgekehrt proportional mit p sein und p würde im Ausdruck für i_- bzw. i_+ nicht herausfallen. Man kann sagen, daß der Thermioneneffekt von dem Drucke unabhängig ist mit derselben Annäherung, mit welcher man $c_2^+ = \text{Const.}$ setzt.

In den Betrachtungen von M. v. Laue[1]) wird die Druckabhängigkeit von vornherein dadurch unberücksichtigt gelassen, daß μ_+ und μ_- als Konstante, also von der Konzentration der Elektronen unabhängig, angesehen werden. Wäre dies nicht der Fall, so müßten vermittelst dieser Konzentration μ_+ und μ_- implizite von p, p_+, p_- (in der v. Laueschen Schreibweise) abhängen, wegen der Konstanz der Gesamtmenge der Elektronen im System. Dann aber würde man von (1), l. c., nicht zu (2) gelangen. Explizite aber brauchen μ_+ und μ_- vom Drucke gar nicht abzuhängen, und der Druckeinfluß in den Endformeln ist davon unabhängig.

Die Bemerkung Schottkys, daß der Druckeinfluß verschwindend klein ist, wird durch diese Überlegung bestätigt. Es bleibt jedoch, wie man sieht, das prinzipielle Ergebnis bestehen, daß ein Druckeinfluß vorhanden ist, was in l. c. II hervorgehoben wurde. Und dies Ergebnis ist von den speziellen Annahmen über die charakteristische Funktion der festen Phase allgemein unabhängig.

Nur in einem Spezialfalle könnte sich eine Unabhängigkeit vom Drucke ergeben, nämlich dann, wenn die Druckabhängigkeit von μ_+ und μ_- eine solche ist, daß sie die explizite vorkommende Druckabhängigkeit gerade kompensiert.

---

[1]) Berl. Ber. 1923, S. 334.

2. Wir gehen nun zu dem Versuch über, einige mehr bestimmte Aussagen über die Gestalt von μ_+ und μ_- zu machen. Denn nur dann eigentlich gewinnen die erhaltenen Formeln (23) und (24) einen vollständigen physikalischen Inhalt, während sie sonst zum Teil nur leere Formen darstellen.

Es handelt sich also um die Berechnung der freien Energie des Metalls in ihrer Abhängigkeit von Elektronen bzw. Ionenmengen. Bei einer kinetisch-statistischen Behandlung des Problems läuft dies auf die Berechnung der Planckschen Zustandssumme hinaus, unter Zugrundelegung gewisser Annahmen über die Konstitution des Metalls.

Da wir bei hohen Temperaturen, bei welchen der Thermioneneffekt zur Beobachtung kommt, uns im „klassischen" Gebiet befinden, können wir ohne Bedenken den Gleichverteilungssatz anwenden. Auch die Zustandssumme ersetzen wir durch ein Zustandsintegral, welches wir mit Z bezeichnen.

Es gilt dann für die freie Energie F

$$F = -kT\log Z = -kT\log\int e^{-\frac{\bar{E}}{kT}} dp_i \ldots dq_i. \tag{25}$$

Es handelt sich also darum, den Ausdruck für die Energie $\bar{E}$ zu ermitteln.

Diese besteht nun im allgemeinen Falle aus drei Anteilen: erstens der Energie O beim absoluten Nullpunkt, dann aus der Schwingungsenergie der Atome als Ganzes, welcher Anteil durch

$$\tfrac{1}{2}\sum_{1}^{3n}(p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2) \tag{26}$$

gegeben ist. Dabei bedeuten: n die Anzahl der Atome, welche mit der Anzahl der positiven Ionen identisch ist; q_i und p_i die Normalkoordinaten und zugehörigen Impulse.

Als dritter Anteil kommt noch die Energie der Elektronen selbst. Von diesem wissen wir eigentlich nichts Bestimmtes. Aus der Tatsache aber, daß die spezifische Wärme der Elektronen in Metallen verschwindend klein ist, können wir schließen, daß dieser Anteil nur ein sehr unbeträchtliches, von der Temperatur abhängendes Glied in dem endgültigen Ausdrucke für die freie Energie ergeben wird. Im folgenden werden wir dieses Glied mit

$$\beta(T)$$

bezeichnen.

Unter diesen Voraussetzungen erhalten wir in der bekannten Weise wegen $n = n_+$ (= Anzahl der positiven Ionen)

$$F = O + \beta(T) - 3kTn_+ \log \frac{kT}{\tilde{\nu}}, \tag{27}$$

wobei $\tilde{\nu}$ durch

$$\tilde{\nu}^{3n_+} = \prod_{i=1}^{i=3n_+} \nu_i \tag{28}$$

gegeben ist.

Für μ_+ und μ_- erhalten wir folgende Ausdrücke:

$$\mu_+ = -N\left(\frac{\partial O}{\partial n_+} + \frac{\partial \beta(T)}{\partial n_+} - 3kT \log kT + 3kT \log \tilde{\nu} + \frac{3kTn_+}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial n_+}\right) \tag{29}$$

und

$$\mu_- = -N\left(\frac{\partial O}{\partial n_-} + \frac{\partial \beta(T)}{\partial n_-} + \frac{3kTn_+}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial n_-}\right). \tag{30}$$

Dabei ist zu beachten, daß n_2^+ und n_2^- in (15) die Anzahl der Mole sind, während n_+ und n_- die Anzahl von betreffenden Moleküle darstellen. Daher auch der Faktor N in (33) und (34), wegen

$$n_+ = Nn_2^+; \quad n_- = Nn_2^-,$$

wo N die Avogadrosche Konstante ist.

Ist F, unseren Voraussetzungen gemäß, eine homogene Funktion ersten Grades in n^+ und n^-, so müssen μ_+ und μ_- nur vom Verhältnis n^+/n^- abhängen. Dem widerspricht nicht das Vorkommen von n_+ im letzten Gliede von μ_+ bzw. μ_-. Denn ist $\tilde{\nu}$ eine Funktion von n^+/n^-, so gilt

$$\frac{n^+}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial n^+} = \frac{n^+}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial \frac{n^+}{n^-}} \frac{\partial}{\partial n^+}\left(\frac{n^+}{n^-}\right) = \frac{1}{\tilde{\nu}} \frac{n^+}{n^-} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial \frac{n^+}{n^-}}.$$

In den Ausdrücken (34) ist nun $\partial O/\partial n_-$ nicht einfach gleich der Arbeit, welche zu leisten ist, um ein Elektron von der Oberfläche des Metalls ins Unendliche zu entfernen. Dies wäre nur der Fall, wenn O in n_- linear wäre.

Geht man aber zu der Annäherung über, welche von (18) zu (23) führt, nimmt also n^- sowie n^+ als konstant an, so kann man mit derselben Annäherung $\partial O/\partial n_-$ als Austrittsarbeit eines Elektrons, $\partial O/\partial n_+$ als diejenige eines Ions ansehen. Es werden dann $\partial O/\partial n_-$ und $\partial O/\partial n_+$

für den gegebenen Stoff charakteristische Konstante. Dies vorausgesetzt, ergibt (30) in (23) eingesetzt:

$$i_- = \frac{2\pi m^- k^2 \varepsilon}{h^3} T^2 e^{-\frac{E^- - N\left(\frac{\partial O}{\partial n_-} + \frac{\partial \beta}{\partial n_-} + \frac{3kTn^+}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial n_-}\right)}{RT}} \tag{31}$$

Wegen der Kleinheit von σ ist β und $\partial\beta/\partial n_-$ auch sehr klein. Nimmt man ferner an, daß $\partial\tilde{\nu}/\partial n_-$ klein ist, und vernachlässigt das $\partial\tilde{\nu}/\partial n_-$ enthaltende Glied, so wird

$$i_- = \frac{2\pi m^- k^2 \varepsilon}{h^3} T^2 e^{-\frac{\psi}{T}}, \tag{32}$$

wo

$$\psi = \frac{E^-}{R} - \frac{1}{k}\frac{\partial O}{\partial n_-} \tag{33}$$

eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist. Wir erhalten also als Näherung die Richardson-Dushmansche Formel.

Das Glied mit $\partial O/\partial n_-$ in (33) bringt dabei den Einfluß der eigentlichen Austrittsarbeit (bei Abwesenheit der anderen störenden Kräfte) zum Ausdruck. In E^- sind dagegen solche Fernwirkungen eingeschlossen, welche von der Bildkraft und anderen elektrostatischen Kraftwirkungen herrühren.

Nimmt man aber an, daß das Glied mit $\partial\nu/\partial n_-$ so groß ist, daß man es nicht vernachlässigen darf, so erhält man wieder eine Formel von der Gestalt von (32), nur wird jetzt die Konstante

$$\frac{2\pi m^- k^2 \varepsilon}{h^3}$$

um den Faktor

$$e^{\frac{3n_+}{\nu}\frac{\partial\tilde{\nu}}{\partial n_-}}$$

verändert.

Die Konstante A der Richardson-Dushmanschen Formel kann also nur dann universell sein, wenn

$$\partial\tilde{\nu}/\partial n_-$$

verschwindet. Dies dürfte wohl bei reinen Metallen zutreffen in dem Falle, daß die Elektronen entweder ein Raumgitter bilden, oder, wie es sich J. Frenkel[1]) neuerdings vorstellt, ein jedes Elektron nicht einem individuellen Atom angehört, sondern dem Metall als Ganzem. In diesem Falle wird das Hinwegnehmen eines Elektrons die Bewegung der benachbarten Atomionen ziemlich wenig beeinflussen.

[1]) Phys. Rev. **25**, 671, 1925.

Fassen wir aber eine heteropolare Verbindung $X^+ Y^-$ ins Auge. Das X-Atom hat hier ein Elektron verloren, und dieses haftet an Y. Wir dürfen wohl annehmen, daß es bei dem Thermioneneffekt sich um das Heraustreten eben dieses Valenzelektrons handelt, und nicht etwa von Elektronen aus inneren Schalen. Der Verlust eines Elektrons in diesem Falle macht Y^- von einem negativ geladenen Atom zu einem neutralen und dies würde dessen Bewegung sehr beträchtlich beeinflussen. Es ist also von vornherein zu erwarten, daß bei heteropolaren Verbindungen $\partial \tilde{\nu}/\partial n_-$ viel größer als bei reinen Metallen sein wird. Dies dürfte vielleicht die Abweichungen der A-Konstante vom universellen Werte bei Oxyden erklären [1]).

Etwas Ähnliches muß stattfinden, wenn wir eine sehr dünne (monoatomische) Schicht eines Stoffes, welcher an der Oberfläche eines anderen adsorbiert ist, betrachten. Man wird sich vorstellen, daß das adsorbierte Atom als Ganzes festgehalten wird. Der Verlust eines Elektrons würde das Atom in ein Ion verwandeln, und derart eine sehr beträchtliche Veränderung der auf dasselbe wirkenden Kraft bzw. seiner Schwingungszahl hervorrufen. Das Glied $\partial \tilde{\nu}/\partial n_-$ müßte bei einer adsorbierten Schicht deshalb viel größer sein, als bei reiner Metalloberfläche, und es müssen sich große Abweichungen von dem universellen Werte für A ergeben. Tatsächlich ist dies auch der Fall nach den Beobachtungen von K. H. Kingdon [2]).

Alle diese Schlüsse gelten natürlich nur so lange, als wir die Annahme machen, daß die in E^- enthaltenen elektrostatischen Wirkungen keine beträchtliche Temperaturabhängigkeit zeigen. Bis dies nicht nachgewiesen ist, kann man natürlich nicht behaupten, daß die Abweichungen von dem universellen Werte von „A“ durch das Nichtverschwinden von

$$\partial \tilde{\nu}/\partial n_-$$

sich erklären [3]). Der eingehenden Diskussion dieser Frage soll eine nächste Arbeit gewidmet werden. Hier sei nur kurz folgendes erwähnt. Daß an der gesamten Austrittsarbeit der Elektronen eine an der Metalloberfläche sich befindende elektrische Doppelschicht einen beträchtlichen Betrag ausmachen soll, ist wohl anzunehmen. Deren Existenz wird aus den „Virialsätzen“ gefolgert [4]). Gegen eine starke Temperaturabhängigkeit

[1]) Vgl. R. L. Kohler, Phys. Rev. **24**, 510, 1924.

[2]) K. H. Kingdon, Phys. Rev. **24**, 510, 1924.

[3]) Darauf machte mich brieflich Herr W. Schottky besonders aufmerksam. Dafür, wie auch für mehrere andere kritische Bemerkungen, möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

[4]) W. Schottky, Phys. ZS. **21**, 232—241, 1920.

des Momentes dieser Schicht spricht aber die Überlegung, daß dieses Moment im gleichen Maße mit der Temperatur sich verändern muß wie die Oberflächenenergie. Letztere aber wird sich ungefähr in derselben Weise verändern wie die innere Sublimationswärme, also relativ sehr wenig [1]).

Unter Benutzung von (24) und (29) erhält man einen Ausdruck für den positiven Sättigungsstrom

$$i_+ = \frac{2\pi m k^{-1} \varepsilon \tilde{\nu}}{h^3} e^{-\frac{\partial n_+}{\tilde{\nu}} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial n_+}} T^{-1} e^{\frac{E^+ - N\left(\frac{\partial O}{\partial n_+} + \frac{\partial \beta}{\partial n_+}\right)}{RT}} \qquad (34)$$

Zusammenfassung.

1. Ohne die speziellen Annahmen über die charakteristische Funktion Φ_2 der festen Phase zu machen, werden die Elektronenemission, Ionenemission und das Verdampfen eines erhitzten Körpers vom einheitlichen Standpunkt unter Heranziehen der Phasenregel behandelt.

Es stellt sich heraus, daß der in den vorhergehenden Veröffentlichungen [1]) besprochene Einfluß des Gesamtdruckes auf den Thermionenstrom, unabhängig von den speziellen Annahmen über Φ_2, sehr gering ist und mit derselben Annäherung vernachlässigt werden kann, mit welcher man das Verhältnis n^+/n^- der Zahl der positiven Ionen im Metall zu dem der Elektronen als von der Temperatur unabhängig annehmen darf.

2. Es wird ferner ein Ansatz für die freie Energie der festen Phase gegeben. Dieser wird durch die Berechnung der Zustandssumme gewonnen, unter möglichster Vermeidung von speziellen Hypothesen über die Elektronen im Innern der festen Phase.

3. Der so erhaltene Ausdruck für die freie Energie, in die allgemeine Formel eingesetzt, ergibt eine Formel für den Thermionenstrom, welche der Abweichungen der A-Konstante in der Richardsonschen Formel von dem von S. Dushman postulierten universellen Werte, bei Oxyden und adsorbierten Metallschichten vielleicht Rechnung zu tragen vermag.

East Pittsburgh, Pa., Januar 1926. Research Department. Westinghouse Electric & Manufacturing Co.

---

[1]) In einer nach dem Einsenden dieser Arbeit erschienenen Abhandlung (Phys. Rev. **27**, 173, 1926) kommt P. W. Bridgman zu der Folgerung, daß die notwendige und hinreichende Bedingung der Universalität von A die Gleichheit der spezifischen Wärme der neutralen Atome und der nach Elektronenemission zurückbleibenden positiven Ionen sei. Dies ist sachlich mit der Forderung $\partial \tilde{\nu}/\partial n_- = 0$ identisch. Wegen der Vernachlässigung der Doppelschicht bleibt gegen Bridgmans Schlußweise derselbe Einwand bestehen.

Notiz zur Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Erregungsspannung.

Von **Adolf Smekal** in Wien.

(Eingegangen am 16. März 1926.)

Ergänzende Bemerkung zu den theoretischen Betrachtungen von Hrn. Stumpen über den von ihm nachgewiesenen, vom Verfasser bereits früher auf theoretischem Wege gefolgerten Intensitätseffekt.

In einer schönen und wichtigen Experimentaluntersuchung hat Hr. Stumpen soeben nachgewiesen[1]), daß bei den Linien der *L*-Serie gegenüber dem normalen Intensitätsanstieg eine systematische Intensitätssteigerung einsetzt, sobald die Röhrenspannung das Anregungspotential der *K*-Serie überschreitet. Das Vorhandensein dieses Effektes, von dem schon Hr. Kettmann eine Andeutung fand[2]), war bereits vor längerer Zeit auf Grund der bekannten Kosselschen Vorstellungen vom Mechanismus der Röntgenlinien-Emission vorausgesehen worden[3]), worauf auch Hr. Stumpen hinweist. Den Anlaß hierzu bot die damals von anderer Seite wegen des scheinbaren Auftretens verschiedener „Kombinationsdefekte" vorübergehend in Zweifel gezogene exakte Gültigkeit der Bohrschen Frequenzbedingung im Gebiet der Röntgenlinien. Es war naheliegend, einen Ausweg zu suchen, welcher dieses fundamentale Gesetz und damit die Allgemeingültigkeit des Kombinationsprinzips dennoch beizubehalten gestattete. Der erste diesbezügliche Ansatz, den Hr. Stumpen allein näher bespricht, war auf eine versuchsweise Abänderung des Emissionsmechanismus der Röntgenlinien gegründet, welche durch das Fehlen des eingangs erwähnten Intensitätseffektes hätte gekennzeichnet sein müssen. Seitdem es aber gelungen ist, sämtliche bekannten Röntgenlinien in ein einheitliches Energieniveau-Schema einzuordnen[4]), konnte nicht der geringste Zweifel mehr darüber bestehen, daß der Kosselsche Emissionsmechanismus bei Annahme genügend zahlreicher Feinstrukturniveaus mit der exakten Frequenzbedingung auf das vollkommenste zusammenstimmt.

Wien, II. Physik. Institut d. Universität, 15. März 1926.

---

[1]) H. Stumpen, ZS. f. Phys. **36**, 1, 1926.
[2]) G. Kettmann, ebenda **18**, 359, 1923.
[3]) A. Smekal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 149, 1919.
[4]) A. Smekal, Wien. Anz. 10. Februar 1921; ZS. f. Phys. **5**, 91, 121, 1921; D. Coster, ZS. f. Phys. **5**, 139, 1921; **6**, 185, 1921.

Berichtigungen

1. zu H. Schüler,

Über eine neue Lichtquelle und ihre Anwendungsmöglichkeiten[1]).

Zur Vermeidung von Mißverständnissen, die durch ungenaue Punktierung der Spektrallinien entstehen könnten, ist Fig. 7, S. 329, mit genauer Punktierung noch einmal wiedergegeben.

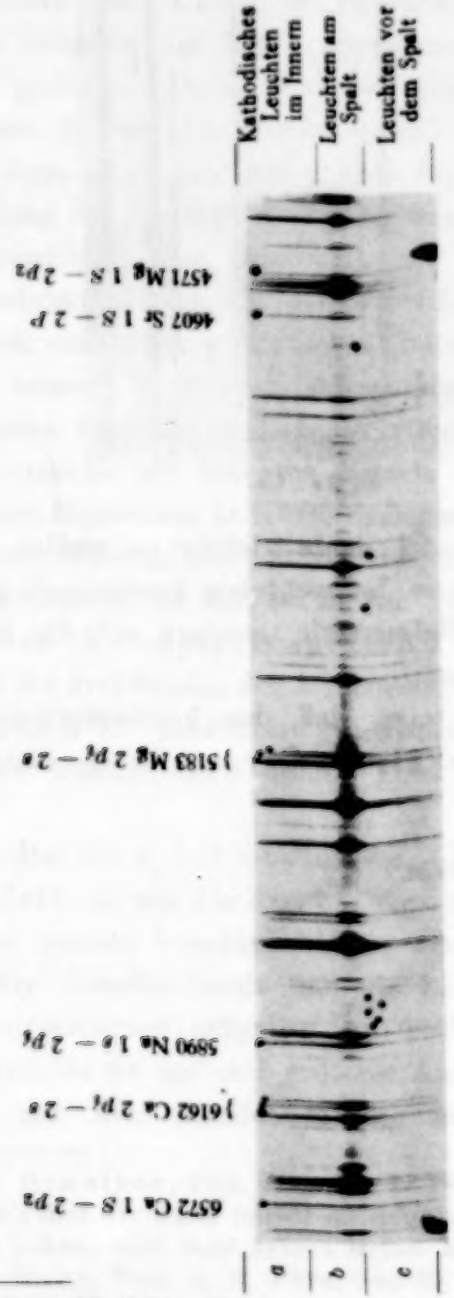

Kathodisches Leuchten im Innern
Leuchten am Spalt
Leuchten vor dem Spalt
4571 Mg 1 S – 2 p2
4607 Sr 1 S – 2 P
} 5183 Mg 2 p1 – 2 s
5890 Na 1 s – 2 p1
} 6162 Ca 2 p1 – 2 s
6572 Ca 1 S – 2 p2
a
b
c

Fig. 7. Glimmentladung in Ca-Dampf; Verunreinigung: Na, Mg, Sr; Stromstärke: 120 mA; Belichtungszeit: 8 Min.

[1]) ZS. f. Phys. **85**, 323, 1926.

2. zu H. Schüler und K. L. Wolf,

Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. II [1]).

Es ist Fig. 2a Ca noch einmal reproduziert, weil die Lage von H_β falsch punktiert ist.

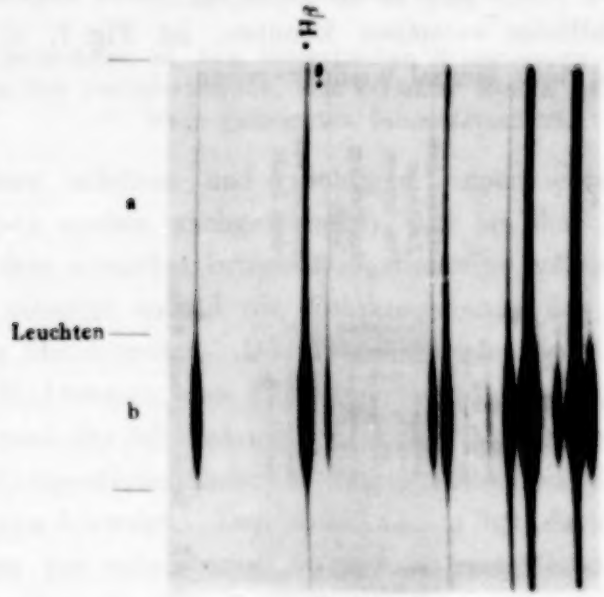


Fig. 2a. Ca.

Anmerkung 5, S. 478, ist dahin richtig zu stellen, daß die von Paschen an der Seriengrenze beobachteten kontinuierlichen Emissionsspektra sich nicht auf die Balmerserie, sondern auf die im Ultraviolett liegenden He-Serien beziehen.

S. 479 lies: Stark zeigt, daß das kontinuierliche Wasserstoffspektrum nicht dem Molekül, A. Carst, daß es nicht dem Atom zugeschrieben werden darf.

---

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 477, 1926.

Das Absorptionsspektrum der Kohlensäure und die Gestalt der CO_2-Molekel.

Von **Clemens Schaefer** und **Bernhard Philipps** in Marburg (Lahn).

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 5. März 1926.)

In einer soeben erschienenen Arbeit „On the Analysis of Certain Molecular Spectra" von David M. Dennison[1]) werden unter anderem auch gewisse Schlüsse auf die Trägheitsmomente und die Gestalt der CO_2-Molekel gezogen. Diese Schlüsse stimmen in allem wesentlichen mit Ergebnissen überein, die wir schon seit mehr als Jahresfrist besaßen und die von dem einen von uns (Schaefer) im Februar 1925 auf der Gauversammlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Göttingen vorgetragen wurden. Eine Unstimmigkeit, die, wie wir jetzt glauben, nur eine scheinbare ist, sowie der Wunsch, in diesem Punkte die Experimente noch einmal zu wiederholen, haben uns bisher veranlaßt, die Drucklegung unserer Ergebnisse herauszuzögern; da es uns indessen aus äußeren Gründen vorläufig doch nicht möglich sein wird, die oben angedeuteten Versuche mit besseren Mitteln zu wiederholen, wollen wir nunmehr unsere Ergebnisse in Kürze darlegen, namentlich da wir glauben, erheblich mehr Material zur Stütze der Dennisonschen Darlegungen beibringen zu können, als ihm selbst zur Verfügung stand.

§ 1. Das Absorptionsspektrum von CO_2. Schon längst bekannt sind die drei Banden der Kohlensäure bei $\nu_1 = 2{,}7\,\mu$, $\nu_2 = 4{,}25\,\mu$ und $\nu_3 = 14{,}8\,\mu$[2]). Bestimmte Unstimmigkeiten[3]) veranlaßten uns, zunächst diese Banden noch einmal einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

A. Die Bande ν_1 bei etwa $2{,}7\,\mu$. Diese erwies sich als zweifaches Dublett, so wie die Fig. 1 es nach unseren Messungen zeigt. Als wir dieselben gerade beendigt hatten, erschien eine Arbeit von E. F. Barker[4]), der dieselbe Bande und die Bande ν_2 bei $4{,}25\,\mu$ mit Gitter (und Prismavorzerlegung) aufgelöst hat. Seine Apparatur ist der unserigen weit überlegen, da sie ein viel größeres Auflösungsvermögen besitzt, und daher kann gar kein Zweifel darüber bestehen, daß seine Messungs-

[1]) D. M. Dennison, Phil. Mag. (7) **1**, 195, 1926.

[2]) Daß wir hier der Kürze halber die Schwingungszahlen (ν) den Wellenlängen gleich gesetzt haben, wird wohl keinen Irrtum hervorrufen.

[3]) E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1150, 1913.

[4]) E. F. Barker, Astrophys. Journ. **55**, 391, 1922.

ergebnisse genauer sind als die unserigen, namentlich in dem Punkte, der die kleinen Abstände der einzelnen Dubletts bei 2,7 μ betrifft; derartige Messungen liegen bei uns schon hart an der Grenze der Meßgenauigkeit; dagegen kann der Abstand der Schwerpunkte beider Dubletts voneinander auch von uns mit Sicherheit gemessen werden.

Wir geben im folgenden hier nur die genaueren Barkerschen Werte an:

$$\left.\begin{array}{l} 2{,}688\,\mu^{1}) \begin{cases} 2{,}677\,\mu \\ 2{,}698\,\mu \end{cases} \\ 2{,}765\,\mu \begin{cases} 2{,}753\,\mu \\ 2{,}776\,\mu \end{cases} \end{array}\right\} \quad (1)$$

Um aber einen Vergleich mit unseren Daten zu ermöglichen, sei angeführt, daß bei Barker nach (1) die Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ bei dem kurzwelligeren Dublett sich gleich $2{,}698\,\mu - 2{,}677\,\mu = 21\,\mathrm{m}\mu$ ergibt. Unsere Messungen ergaben der Reihe nach folgende Werte:

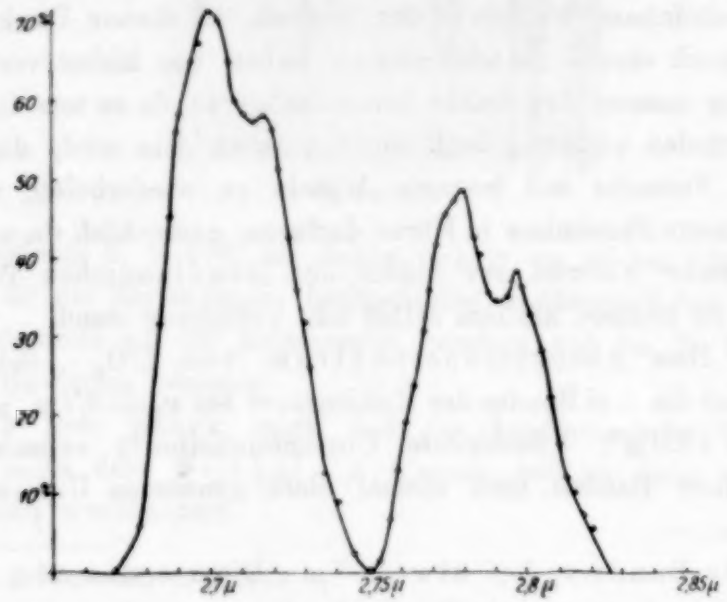


Fig. 1.

$$\Delta\lambda = 25;\ 21;\ 17;\ 21;\ 22;\ 21;\ 20;\ 22;\ 17\,\mathrm{m}\mu,$$

im Mittel also $\Delta\lambda = 20{,}6\,\mathrm{m}\mu$, d. h. sehr gut übereinstimmend mit dem Barkerschen Werte. Etwas weniger gut stimmt unser $\Delta\lambda$-Wert für das langwelligere Dublett mit dem Barkerschen Werte von 23 mμ

[1]) Die an erster Stelle stehenden Zahlen sind das Mittel aus den beiden Komponenten.

überein; doch zweifeln wir, wie gesagt, nicht daran, daß die Barkerschen Messungen hier die zuverlässigeren sind.

Der große Abstand der beiden Dublettschwerpunkte ergab sich sowohl bei Barker als bei uns zu 77 mμ, und hier betrachten wir unser Ergebnis als gleich sicher mit dem Barkerschen Werte.

Von experimentellen Details ist vielleicht noch zu erwähnen, daß unser Absorptionsrohr mit Steinsalzplatten (für das kurzwelligere Dublett zweilen auch mit Glimmerblättchen) verschlossen war; seine Länge betrug hier 5 cm, der Druck der Kohlensäure 1 Atmosphäre. Die maximale Absorption betrug in jedem Dublett etwa 70 Proz.

B. Die Bande ν_2 bei 4,25 μ. Daß die Bande bei 4,25 μ komplexen Charakter haben müsse, wurde zuerst auf indirektem Wege von dem einen von uns [Schaefer][1]) geschlossen; dann hat E. v. Bahr[2]) die erste Andeutung der Doppelbandenstruktur wirklich gefunden. Diese Messungen von Frl. v. Bahr haben wir trotz vieler Bemühungen nicht wesentlich an Genauigkeit übertreffen können. Da auch gleichzeitig die schon erwähnte Arbeit von Barker erschien, haben wir die Messungen an dieser Bande abgebrochen, da es mit unseren Mitteln doch aussichtslos war, damit zu konkurrieren. Wir geben daher auch hier die Barkerschen Ergebnisse an:

$$\left.\begin{matrix} 4{,}280\,\mu \\ 4{,}255\,\mu \end{matrix}\right\} \Delta\lambda = 25\,\mathrm{m}\mu. \qquad (2)$$

Wir selbst benutzten die Kohlensäure der Zimmerluft zu unseren Versuchen; auf eine Atmosphäre reduziert, würde sie einer Schichtdicke von 0,2 cm entsprochen haben. Die maximale Absorption betrug dabei 80 Proz.; es ist ja bekannt, daß diese Bande die stärkste der CO_2 ist.

C. Die Bande ν_3 bei etwa 14,7 μ. Diese Bande ist bereits von Burmeister[3]) als Doppelbande erkannt worden; er fand die beiden Maxima bei 14,7 μ und bei 15,05 μ, was einer mittleren Wellenlänge von 14,87 μ und einem $\Delta\lambda$-Wert von 35 mμ entspricht. Wir haben die Untersuchung von neuem mit einem Absorptionsrohr von 0,2 cm Schichtdicke bei 1 Atmosphäre Druck vorgenommen und erhielten im Mittel einen Abstand der beiden Dublettkomponenten $\Delta\lambda = 36\,\mathrm{m}\mu$. Trotz dieser guten Übereinstimmung mit Burmeisters Ergebnis, ist uns dieses

[1]) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **16**, 92, 1905.
[2]) E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 712, 1913.
[3]) W. Burmeister, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 610, 1913.

Resultat zweifelhaft und bei genauerer Prüfung schließlich immer weniger beweisend erschienen. Denn die CO_2 der Zimmerluft absorbiert die hier in Frage stehenden Spektralbezirke schon so erheblich, daß eine wirklich genaue Messung nur möglich ist, wenn die ganze Apparatur in einem kohlensäurefreien Kasten untergebracht werden kann, was uns bisher nicht möglich war. Der Wunsch, hier ein absolut sicheres Ergebnis zu erlangen, ist es hauptsächlich gewesen, der die Publikation unserer Ergebnisse bisher verhindert hat. Wir sind heute davon überzeugt, daß der von Burmeister und uns gefundene $\Delta\lambda$-Wert nicht begründet, sondern sogar unrichtig ist. Wir kommen später noch auf diese Frage zurück.

D. Eine neue einfache Bande bei 1,465 μ. Bei einer Schichtdicke von 100 cm und einem Drucke von 8 Atmosphären fand sich ein schwaches Maximum (maximale Absorption 27 Proz.) bei

$$1{,}465\,\mu \qquad (3)$$

das mit unseren Mitteln nicht weiter aufgelöst werden konnte. Wir fanden keinerlei Andeutung irgendwelcher Struktur; der in der Nähe liegende Streifen des H_2O-Dampfes bei 1,37 μ war deutlich von unserer Bande abgehoben.

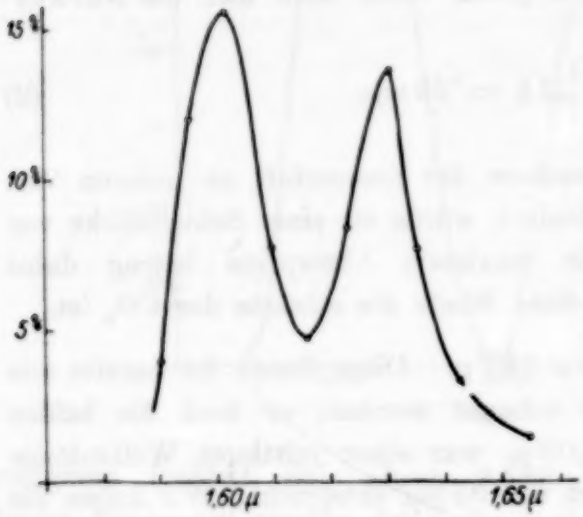


Fig. 2.

E. Eine neue Doppelbande bei der mittleren Wellenlänge 1,615 μ. Unter denselben Bedingungen (100 cm Schichtdicke, 1 Atm. Druck) fanden wir eine Doppelbande bei etwa 1,61 μ, die sich in die beiden Teilmaxima

$$\left.\begin{matrix}1{,}602\,\mu\\1{,}629\,\mu\end{matrix}\right\} \quad \Delta\lambda = 27\ \mathrm{m}\mu \qquad (4)$$

(Fig. 2) aufspaltete. Ob die beiden Teilbanden selbst noch eine Struktur besitzen, konnte nicht nachgewiesen werden, die maximale Absorption betrug 15 Proz.

F. Ein neues Doppel-Dublett bei etwa 2 μ. Bei einer Schichtdicke von 100 cm und 1 Atm. Druck fanden wir weiter eine Doppelbande bei etwa 2 μ, deren jede Komponente sich noch in ein Dublett

aufspaltete; die Verhältnisse liegen also hier ganz analog wie bei der ν_1-Bande bei 2,7 μ. Die von uns gemessenen Daten sind:

$$\left.\begin{array}{l} 1{,}996\,\mu \begin{cases} \nearrow 1{,}991\,\mu \\ \searrow 1{,}999\,\mu \end{cases} \quad \Delta\lambda = 8\,\mathrm{m}\mu \\ 2{,}043\,\mu \begin{cases} \nearrow 2{,}039\,\mu \\ \searrow 2{,}048\,\mu \end{cases} \quad \Delta\lambda = 9\,\mathrm{m}\mu \end{array}\right\} \qquad (5)$$

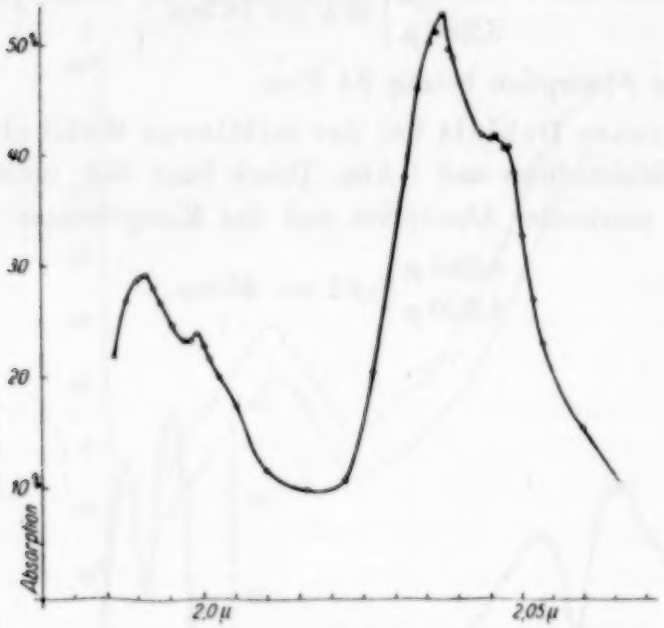


Fig. 3.

Unsere Messungen sind in Fig. 3 dargestellt. Die maximale Absorption betrug bei dem kurzwelligeren Dublett 30 Proz., bei dem langwelligeren 50 Proz.

G. Ein neues Dublett bei der mittleren Wellenlänge 2,092 μ. Unter denselben Bedingungen wie unter F fanden wir noch ein einfaches Dublett (Fig. 4) mit folgenden Komponenten:

$$\left.\begin{array}{l} 2{,}087\,\mu \\ 2{,}098\,\mu \end{array}\right\} \quad \Delta\lambda = 11\,\mathrm{m}\mu. \qquad (6)$$

Die maximale Absorption betrug 20 Proz.

Was die in Gleichung (5) und (6) gemessenen Werte von $\Delta\lambda$ angeht, die sämtlich in der Größenordnung von 10 mμ sind, gilt dasselbe, was wir unter A gesagt haben: Diese Werte können mit einem ziemlich erheblichen Fehler behaftet sein, den wir auf etwa $\pm$ 5 mμ veranschlagen. Und zwar mißt man im allgemeinen bei zu kleinem Auflösungsvermögen

des Apparates zu kleine $\Delta\lambda$-Werte, so daß man a priori die Vermutung haben kann, daß die gemessenen Werte zu klein sein werden. Auch im folgenden gilt dies von allen Abständen derselben Größenordnung.

H. Ein neues Dublett bei der mittleren Wellenlänge 3,277 μ. Bei einer Schichtdicke von 100 cm und 11 Atm. Druck fanden wir ein Dublett mit den Komponenten:

$$\left.\begin{matrix}3{,}268\,\mu\\3{,}286\,\mu\end{matrix}\right\}\ \Delta\lambda = 18\,\mathrm{m}\mu. \tag{7}$$

Die maximale Absorption betrug 34 Proz.

I. Ein neues Dublett bei der mittleren Wellenlänge 4,88 μ. Bei 100 cm Schichtdicke und 1 Atm. Druck fand sich noch ein Dublett mit 20 Proz. maximaler Absorption und den Komponenten:

$$\left.\begin{matrix}4{,}855\,\mu\\4{,}900\,\mu\end{matrix}\right\}\ \Delta\lambda = 45\,\mathrm{m}\mu. \tag{8}$$

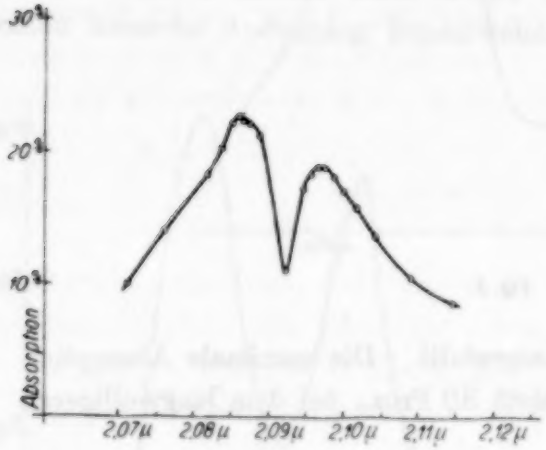


Fig. 4.

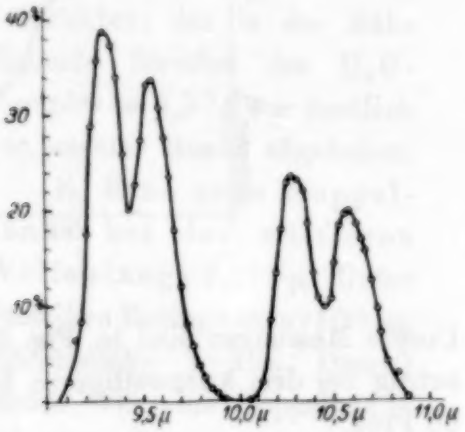


Fig. 5.

K. Ein neues Doppeldublett bei der mittleren Wellenlänge 9,92 μ. Bei 8 Atm. Druck und 100 cm Schichtdicke ergab sich noch folgende Absorptionsbande (Fig. 5):

$$\left.\begin{matrix}9{,}425\,\mu\begin{matrix}\nearrow 9{,}30\,\mu\\\searrow 9{,}55\,\mu\end{matrix}\end{matrix}\right\}\ \Delta\lambda = 220\,\mathrm{m}\mu \qquad \left.\begin{matrix}10{,}421\,\mu\begin{matrix}\nearrow 10{,}27\,\mu\\\searrow 10{,}57\,\mu\end{matrix}\end{matrix}\right\}\ \Delta\lambda = 300\,\mathrm{m}\mu \tag{9}$$

Der Abstand der mittleren Dublettwellenlänge ist gleich 0,995 μ: die sämtlichen hier auftretenden Abstände sind überhaupt so beträchtlich,

daß sie mit großer Sicherheit verbürgt werden können. Die Struktur dieser Bande ist ganz analog derjenigen, wie sie die ν_1-Bande bei 2,7 μ und die vorhin unter F. besprochene Bande bei 2 μ besitzen.

L. Eine neue Bande bei 12,7 μ. Bei der Untersuchung der bekannten ν_3-Bande fand sich auf der kurzwelligen Seite eine stets auftretende Ausbuchtung der Kurve (Fig. 6), die sich bei genauer Untersuchung als ein neues Absorptionsband erwies, das aller Wahrscheinlichkeit zu der ν_3-Bande 14,7 μ zugehörig ist. Es wurde leider versäumt,

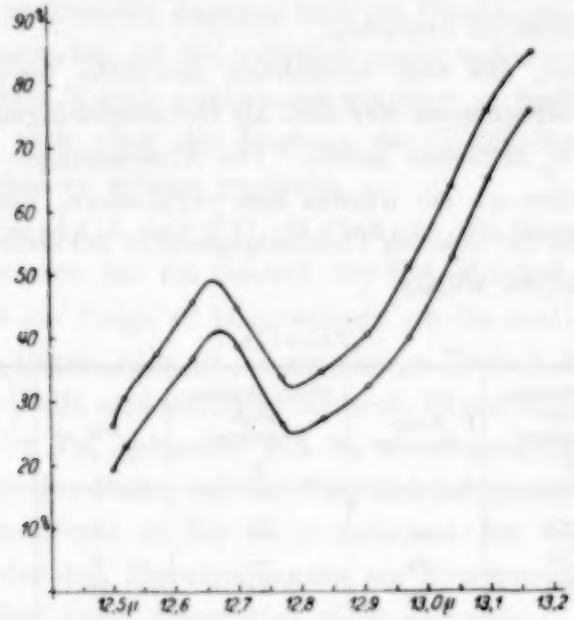


Fig. 6.

zu untersuchen, ob dieses neue Band ein Dublett ist. Nehmen wir dies einmal an — wir werden später Gründe dafür beibringen —, so hätten wir durch Zusammenfassen dieser neuen Bande mit der ν_3-Bande im ganzen folgende Struktur, die wieder der Zusammensetzung der ν_1-Bande bei 2,7 μ sowie den unter F. und K. besprochenen Banden entspricht:

$$\left.\begin{array}{l} 12{,}7\,\mu \left\langle \right\} \text{ nicht gemessen,} \\ 14{,}78\,\mu \begin{array}{l} \nearrow 14{,}70\,\mu \\ \searrow 15{,}05\,\mu \end{array} \Big\} \Delta\lambda = 350\,\mathrm{m}\mu. \end{array}\right\} \qquad (10)$$

Als Abstand der mittleren Wellenlängen der beiden Komponenten ergibt sich hier der sehr große Wert von 2,17 μ. Zu bemerken ist noch, daß die neue Bande bei 12,7 μ eine maximale Absorption von 40 Proz. bei 100 cm Schichtdicke und 8 Atm. Druck aufwies.

§ 2. Kombinationsfrequenzen. Wenn man alle im vorhergehenden besprochenen, alten und neuen, Absorptionsbanden der Kohlensäure gleichgültig, ob sie Struktur haben oder nicht, für einen Moment als einfach auffaßt, d. h. gegebenenfalls die mittleren Wellenlängen einsetzt, so erhält man folgende Tabelle 1, aus der hervorgeht, daß sämtliche beobachteten neuen Frequenzen sich als Kombinationsschwingungen der drei alten ν_1, ν_2, ν_3 nach dem Schema berechnen:

$$\nu = \Delta n_1 \cdot \nu_1 + \Delta n_2 \cdot \nu_2 + \Delta n_3 \cdot \nu_3 = \Sigma \Delta n_s \cdot \nu_s, \qquad (11)$$

wo die Δn_s ganze Zahlen sind; aus Intensitätsgründen sind natürlich nur kleine ganze Zahlen zu erwarten.

Man erkennt, daß sich tatsächlich sämtliche beobachteten Banden als Kombinationsfrequenzen der drei als Grundschwingungen betrachteten Banden ν_1, ν_2, ν_3 auffassen lassen. Die Abweichungen sind in der üblichen Größenordnung: sie würden sich verkleinern, wenn auf die „Verstimmung" gemäß der exakten Theorie gegenüber der einfachen Formel (11) Rücksicht genommen würde.

Tabelle 1.

Bezeichnung der Bande	Mittl. Wellenlänge beobachtet μ	Kombination	Mittl. Wellenlänge berechnet μ	Δn_1	Δn_2	Δn_3
A	2,72	ν_1	—	1	0	0
B	4,25	ν_2	—	0	1	0
C	14,87	ν_3	—	0	0	1
D	1,465	$3\,\nu_2$	1,417	0	3	0
E	1,615	$\nu_1 + \nu_2$	1,670	1	1	0
F	2,020	$2\,\nu_1 - \nu_2$	2,033	2	−1	0
G	2,092	$2\,\nu_2$	2,125	0	2	0
H	3,277	$\nu_2 + \nu_3$	3,318	0	1	1
J	4,880	$3\,\nu_3$	4,960	0	0	3
K	9,920	$2\,\nu_2 - \nu_1$	9,70	−1	2	0

Aus quantentheoretischen Gründen[1]) hat man im allgemeinen nur positive Werte Δn_s in Gleichnng (11) zu erwarten: in der Tat hat z. B. Hettner sowohl bei Wasserdampf als auch bei späteren Untersuchungen niemals negative Werte der Δn_s, d. h. keine Differenzschwingungen, gefunden. In unserer Tabelle dagegen treten solche auf. Allerdings könnte die Schwingung (F) bei 2,02 μ formal fast ebenso gut als $(\nu_1 + 2\,\nu_3)$ aufgefaßt werden, was uns allerdings aus anderen Gründen, auf die wir gleich zurückkommen, unwahrscheinlich ist: aber unter

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **1**, 345, 1920; **31**, 276, 1925.

keinen Umständen kann das Doppeldublett (K) bei der mittleren Wellenlänge 9,920 μ anders als durch Differenzschwingungen erklärt werden. Da dasselbe nur bei hohem Druck und bei großer Schichtdicke zu beobachten ist, heißt dies, daß nur wenige Molekeln in diesem Zustand sein werden, was also mit der quantentheoretischen Forderung, daß Differenzschwingungen äußerst kleine Intensität haben sollen, durchaus harmoniert.

Man erkennt aus der Tabelle 1, daß die Oktave $2\nu_3$ nicht auftritt; da wir besonders danach gesucht haben, glauben wir dies Ergebnis als sicher hinstellen zu können; dagegen tritt die Duodezime $3\nu_3$ sicher auf. Unter diesen Umständen ist es natürlich nicht wahrscheinlich, daß die Oktave $2\nu_3$ in einer Kombinationsschwingung zu finden ist, und deshalb haben wir auch oben die Deutung der Wellenlänge 2,020 μ als $(\nu_1 + 2\nu_3)$ ablehnen zu müssen geglaubt.

§ 3. Die Gestalt der CO_2-Molekel. Es fragt sich, was man aus diesen Ergebnissen für die Gestalt der CO_2-Molekel schließen kann.

Zunächst ist die Frage zu beantworten, ob die drei Atome C, O, O in einer Geraden liegen, oder ob sie ein ebenes Dreieck bilden.

Im letzteren Falle muß man drei ultrarote Eigenfrequenzen erwarten, wie wir sie in der Tat gefunden und im vorhergehenden als ν_1, ν_2, ν_3 bezeichnet haben. Im Falle, daß die CO_2-Molekel geradlinig gebaut ist, und das C-Atom gerade in der Mitte zwischen den beiden O-Atomen liegt, muß eine der drei Eigenfrequenzen aus Symmetriegründen optisch inaktiv und daher durch Absorption nicht nachweisbar sein; nur falls das C-Atom den Abstand der beiden O-Atome nicht halbiert, sondern exzentrisch liegt, wären wieder drei optisch nachweisbare Eigenfrequenzen möglich. Aber die letztere Möglichkeit der geradlinig-unsymmetrischen Anordnung scheidet aus, weil sie im allgemeinen nicht stabil sein kann[1]).

So scheint es also von vornherein sicher festzustehen, daß die CO_2-Molekel ein ebenes Dreieck bilden muß. Allerdings könnte man den Versuch machen, eine der von uns als Grundfrequenzen betrachteten Schwingungen als eine Kombinationsschwingung der zwei anderen Grundfrequenzen und der (im geradlinig-symmetrischen Falle inaktiven) dritten zu erklären[2]). Wer aber das Spektrum der Kohlensäure aus eigener Erfahrung kennt, wird dem nicht zustimmen können. Denn die drei

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81, 1924. Mit der später (ebenda **34**, 835, 1925) ohne Beweis hingestellten Behauptung, die CO_2-Molekel sei geradlinig, vermögen wir nicht übereinzustimmen.

[2]) Auf diese Möglichkeit hat uns Herr A. Eucken hingewiesen.

Banden $\nu_1 \nu_2 \nu_3$ sind relativ zu allen übrigen so stark — sie treten ja in allen Energiekurven infolge des Kohlensäuregehaltes der Zimmerluft auf —, daß man zwar die anderen Schwingungen als Kombinationsschwingungen dieser drei betrachten darf, daß es aber schlechterdings unverständlich wäre, wollte man eine dieser drei stärksten Frequenzen anders werten als die beiden übrigen.

Nimmt man noch hinzu, daß nach Messungen von Weigt[1]) und Jona[2]) die Kohlensäuremolekel ein elektrisches Moment besitzt, so kommen wir von vornherein zu der Auffassung, die wir als die naturgemäße betrachten, daß die CO_2-Molekel nicht geradlinig, sondern geknickt ist, d. h. ein gleichschenkeliges Dreieck darstellt.

Aus Betrachtungen über den wahrscheinlichen Abstand des O-Atoms vom C-Atom in der CO_2-Molekel schätzt Eucken[3]) das größte Trägheitsmoment der CO_2-Molekel auf höchstens $72 \cdot 10^{-40}$ g cm², während er als wahrscheinlichen Wert $50 \cdot 10^{-40}$ g cm² betrachtet.

Kombiniert man dieses Ergebnis mit der Tatsache, daß die „chemische Konstante" der Kohlensäure ein mittleres Trägheitsmoment $\bar{J}$ von nur $8{,}5 \cdot 10^{-40}$ g cm² liefert, sowie mit der Auffassung, daß die CO_2-Molekel dreieckig ist, so kann folgendes geschlossen werden: Da das mittlere Trägheitsmoment $\bar{J} = \sqrt[3]{ABC}$, wo A, B, C die Hauptträgheitsmomente um den Schwerpunkt bedeuten sollen, da ferner die Summe zweier Trägheitsmomente bei einem ebenen Körper gleich dem dritten ist, da endlich das mittlere Trägheitsmoment $\bar{J}$ sehr klein ist, so folgt, daß zwei Trägheitsmomente (etwa B und C) relativ groß — von der Euckenschen Größenordnung — sein können, während das dritte A klein dagegen sein muß. Dann aber kann man B und C als näherungsweise gleich ansehen, d. h. die CO_2-Molekel als nahezu gestreckt, d. h. als „fast symmetrischen" Kreisel ansehen. Dies ist auch der Kernpunkt der Theorie von Dennison, die auch wir schon längere Zeit besaßen, und die in der Marburger Dissertation von Philipps niedergelegt ist.

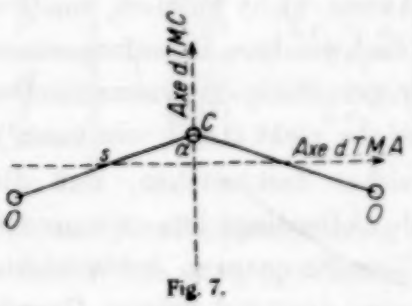


Fig. 7.

Man kann nun folgendermaßen argumentieren, wie es Dennison in der genannten Arbeit auch tut, indem er sich lediglich auf die Barker-

[1]) Weigt, Phys. ZS. **22**, 643, 1921.
[2]) Jona, ebenda **20**, 14, 1919.
[3]) A. Eucken, ZS. f. phys. Chem. **100**, 159, 1923.

schen Messungen an ν_1 und ν_2 stützt — ν_3 wird nicht mitbenutzt —: Sei in Fig. 7 COO die Gestalt der Kohlensäuremolekel; die beiden in der Figur gezeichneten Achsen seien diejenigen Hauptträgheitsachsen, die dem kleinsten Trägheitsmoment A und dem größten C entsprechen.

Die Rotationsenergie W_{rot} des symmetrischen Kreisels COO läßt sich bekanntlich [1]) folgendermaßen schreiben:

$$W_{\text{rot}} = \frac{m^2 h^2}{8\pi^2 C} + \frac{m_0^2 h^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right), \tag{12}$$

wenn m und m_0 die Qaantenzahlen der Rotation sind. Dazu tritt die Energie W_{schw} der Schwingungsbewegung der drei Grundfrequenzen ν_1, ν_2, ν_3:

$$W_{\text{schw}} = n_1 h\nu_1 + n_2 h\nu_2 + n_3 h\nu_3, \tag{13}$$

so daß wir als Gesamtenergie erhalten:

$$W = h\sum_s^{1,3} n_s \nu_s + \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 C} + \frac{h^2 m_0^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right). \tag{14}$$

Aus dieser Formel entspringen als mögliche Frequenzen der CO_2-Molekel, wenn mit Δ die Sprünge der Quantenzahlen bezeichnet werden:

$$\nu = \sum_s^{1,3} \Delta n_s . \nu_s + \frac{\Delta(m^2) . h}{8\pi^2 C} + \frac{\Delta(m_0^2) . h}{8\pi^2}\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right), \tag{15}$$

mit deren Diskussion wir uns nun beschäftigen wollen.

Ist $\Delta(m^2) = \Delta(m_0^2) = 0$, so liefert uns das erste Glied $\Sigma \Delta n_s . \nu_s$ die Grundfrequenzen ν_1, ν_2, ν_3 und ihre Kombinationen, wie wir sie in den §§ 1 und 2 besprochen haben. Dennison kennt nur die Grundfrequenzen; wir werden im folgenden zu zeigen haben, wie unsere neuen Beobachtungen zu seinen Folgerungen stehen. Das zweite und dritte Glied der Gleichung (15) liefert, jedes für sich, wenn sich die Quantenzahlen m und m_0 ändern, ein Rotationsspektrum und die Kombination mit dem ersten Gliede in (15) ein kompliziert gebautes „Rotationsschwingungsspektrum".

Betrachten wir zunächst nur das dritte Glied in Kombination mit dem ersten: setzen wir also vorläufig $\Delta(m^2) = 0$, und lassen wir m_0 sich gegen $m_0 \pm 1$ ändern, d. h. $\Delta m_0 = \pm 1$. Dann ist $\Delta(m_0^2) = (\pm 2 m_0 + 1)$, und wir erhalten in bekannter Weise aus (15):

$$\nu = \sum \Delta n_s . \nu_s + \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right)\frac{h}{8\pi^2}(\pm 2 m_0 + 1). \tag{16}$$

[1]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 741 ff. Siehe auch F. Reiche, Phys. ZS. **19**, 398, 1918. Die dort gegebene genauere Formel bedingt keine merklichen Änderungen der numerischen Werte.

Jede Grundfrequenz ν_s spaltet sich demgemäß auf, indem zu jedem Werte von m_0 zwei getrennte Rotationsschwingungsfrequenzen entstehen. Nimmt man, wie üblich, an, daß die „Nullinie" dieses Spektrums ausfällt, so wird man erwarten müssen, an der Stelle jeder Grundfrequenz zuerst zwei Linien im Abstand $\left(\frac{1}{A}-\frac{1}{C}\right)\frac{h}{2\pi^2}$ vorzufinden, an die sich nach jeder Seite weitere anschließen, die im halben Abstand voneinander stehen; diese letzteren sind wesentlich schwächer, sollten aber unter geeigneten Bedingungen doch beobachtbar sein; unseren negativen Befund möchten wir, da wir nicht besonders danach gesucht haben, nicht für abschließend halten.

Genau so liegt die Sache auch, wenn wir den zweiten Term in (15) mit dem ersten kombinieren, was bewirken wird, daß den Schwingungsfrequenzen ν_s sich ein Rotationsspektrum überlagert:

$$\nu = \sum_{s}^{1,3} \Delta n_s \cdot \nu_s + \frac{1}{8\pi^2 C}(\pm 2m + 1). \tag{17}$$

Dieses Spektrum hat denselben Charakter wie (16), nur sind die Linien, weil hier der Faktor $\frac{1}{C}$, in (16) dagegen der Faktor $\left(\frac{1}{A}-\frac{1}{C}\right)$ auftritt, viel enger beieinander, so daß sie im allgemeinen nicht aufgelöst werden können, wenn man nicht Apparate von gewaltigem Auflösungsvermögen besitzt. Man wird im allgemeinen also nur zwei verbreiterte, kontinuierlich erscheinende Banden sehen; der Frequenzbestand ihrer Maxima erlaubt nach der bekannten Bjerrumschen Formel das Trägheitsmoment C zu finden:

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{kT}{C}}, \tag{18}$$

wo k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur bedeutet.

Dennison wendet diese Überlegungen auf die Messungen an den beiden Grundfrequenzen ν_1 und ν_2 an.

Beginnen wir mit $\nu_2 = 4{,}25\,\mu$. Nach den genauen Barkerschen Messungen haben wir hier ein Dublett, in dem feinere Struktur nach (17) nicht erkennbar ist. Fassen wir dieses Dublett als eine Bjerrumdoppelbande auf, so folgt für C der Wert:

$$C = 48{,}6 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g\,cm^2}, \tag{19}$$

den bereits Barker angibt.

Gehen wir jetzt zu der Bande ν_1 bei $2{,}7\,\mu$ über. Hier haben wir ein Doppeldublett: der große Abstand der mittleren Wellenlängen der

beiden Dubletts müßte nach Dennisons und unserer Auffassung gemäß (16) den Wert haben:

$$\Delta\nu = \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right)\frac{h}{2\pi^2}, \tag{16a}$$

während der kleine Abstand der Komponenten jedes Dubletts nach (18) wieder das Trägheitsmoment C liefern müßte. Nach Barkers Messungen ergibt sich aus den beiden kleinen Dublettabständen:

$$\left.\begin{aligned} C_{(2{,}694)} &= 53{,}4 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2},\\ C_{(2{,}707)} &= 49{,}5 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2},\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

also in vortrefflicher Übereinstimmung mit (19), so daß wir als ungefähren Wert des größten Trägheitsmoments der Kohlensäure (übrigens in guter Übereinstimmung mit Euckens Schätzung) erhalten:

$$C \cong 50 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}. \tag{21}$$

Benutzt man diesen Wert in (16a), so folgt für A der Wert

$$A_{\nu_1} = 1{,}05 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}, \tag{22}$$

wie ihn Dennison auch angibt; vorausgesetzt ist dabei, daß die Nullinie ausfällt, andernfalls würde die Hälfte des obigen Wertes sich ergeben.

Damit ist das Ergebnis von Dennison dargestellt; wir wollen nun sehen, wie unsere neuen Messungen dazu stehen.

Zunächst haben wir eine Doppelbande (E) mit den Komponenten 1,602 μ und 1,629 μ; wir schreiben die Entstehung des Dubletts Gleichung (16) bzw. (16a) zu. Der Wert von A, der sich daraus ergibt, ist:

$$A_{(E)} = 1{,}03 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}, \tag{23}$$

also in glänzender Übereinstimmung mit (22).

Ferner liefert uns das Doppeldublett (F) bei etwa 2,020 μ, das genau so konstituiert ist, wie die Bande bei 2,7 μ, sowohl einen Wert für A, als auch zwei Werte für C. Der erstere ergibt sich aus der großen Differenz von 47 mμ:

$$A_{(F)} = 0{,}93 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}, \tag{24}$$

gleichfalls in durchaus zufriedenstellender Übereinstimmung mit den beiden bisher gewonnenen Werten (22) und (23). Die C-Werte wollen wir nachher diskutieren.

Einen weiteren A-Wert liefert das Doppeldublett K mit der großen Wellenlängendifferenz von 0,995 μ; man erhält den Wert:

$$A_{(K)} = 1{,}08 \,.\, 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}. \tag{25}$$

Faßt man schließlich, wie schon in § 1 angedeutet, die neue Bande 12,7 μ mit der ν_3-Bande zusammen, so findet man aus der Differenz 14,87 μ − 12,7 μ = 2,17 μ den letzten A-Wert:

$$A_{\nu_3} = 0{,}95 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}. \tag{26}$$

Demgemäß ergibt sich, daß unsere sämtlichen neuen Messungen A-Werte liefern, die untereinander sehr gut übereinstimmen. Sie sind in der folgenden Tabelle 2 noch einmal übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 2.

Mittlere Wellenlänge in μ	Bezeichnung der Bande	Kombination	$A \cdot 10^{40}$ in g cm^2	
2,7	(A)	ν_1	1,05	Mittelwert von $A = 1{,}01 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}$,
1,615	(E)	$\nu_1 + \nu_2$	1,03	
2,020	(F)	$2\nu_1 - \nu_2$	0,95	
9,920	(K)	$2\nu_2 - \nu_1$	1,08	
14,87	(C)	ν_2	0,95	

Wie schon erwähnt, handelt es sich bei der Bestimmung von A immer um verhältnismäßig große Abstände, die genau gemessen werden können: Daher kann unseres Erachtens der angegebene Mittelwert von A eine erhebliche Genauigkeit beanspruchen.

Anders muß es mit der Bestimmung von C stehen. Dabei haben wir es, wie in § 1 betont, im allgemeinen mit sehr kleinen Abständen zu tun, die nur mit verhältnismäßig großen prozentualen Fehlern gemessen werden können, die schon große Abweichungen im Trägheitsmoment C herbeiführen müssen. Und zwar werden wir im allgemeinen die Abstände zu klein messen, die Trägheitsmomente C also zu groß finden. Dies zeigt bereits die Betrachtung der Bande (F), die z. B. folgende beiden C-Werte liefert:

$$\left.\begin{aligned} C_F &= 113 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}, \\ C_F &= 90 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Die Abstände, auf denen diese Werte beruhen, sind nach den Angaben in § 1 bzw. 8 mμ und 9 mμ; die Fehlergrenzen sind zu etwa $\pm$ 5 mμ zu veranschlagen. Es ist nun bemerkenswert, daß durch eine Erhöhung der beiden gemessenen Abstände um 3 mμ, d. h. einen Wert, der innerhalb der Fehlergrenzen liegt, beide Trägheitsmomente wieder den Wert $50 \cdot 10^{-40}$ annehmen; die gemessenen Werte (27) stehen daher diesem letzteren Werte keineswegs entgegen.

Die einfache Doppelbande (G) liefert einen C-Wert:

$$C_{(G)} = 73 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}, \tag{28}$$

zu dem dasselbe zu sagen ist wie oben.

Die einfache Doppelbande (H) liefert:

$$C_{(H)} = 55{,}2 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}, \tag{29}$$

also in guter (aber zufällig guter) Übereinstimmung mit Barkers Ergebnissen.

Die einfache Doppelbande (I) liefert:

$$C_{(I)} = 129 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}. \tag{30}$$

Dieses Ergebnis liegt außerhalb der Meßfehler. Wir glauben aber, daß hier ein unglücklicher Zufall das Ergebnis gefälscht hat. Wir werden daher den Wert (30) nicht weiter berücksichtigen.

Endlich folgt aus der Grundfrequenz ν_3 der ganz unmögliche Wert:

$$C_{\nu_3} = 177 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}.$$

Aber wie im vorhergehenden dargelegt, haben wir objektive Gründe, die Messung an dieser Bande für unzuverlässig zu halten. Wir schalten daher auch diesen Wert aus und stellen im folgenden noch einmal sämtliche „brauchbaren" C-Werte zusammen (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Bezeichnung der Bande	Mittlere Wellenlängen μ	$C \cdot 10^{40}\,\mathrm{g\,cm^2}$
ν_1	2,72	53,4 49,5
ν_2	4,25	48,6
F	2,02	[113] [90]
G	2,09	[73]
H	3,28	55,2

Die in eckige Klammern gesetzten Werte müssen, wie im Vorausgegangenen auseinandergesetzt wurde, zu groß ausfallen, sind mit dem Werte $50 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}$ also nicht im Widerspruch.

Aus den beiden Trägheitsmomenten A und C und den bekannten Massen des Kohlenstoff- und Sauerstoffatoms lassen sich nun auch die absoluten Dimensionen des CO_2-Moleküls ausrechnen. In der Bezeichnungsweise der Fig. 7 findet man, wenn man für die Trägheitsmomente die runden Werte $50 \cdot 10^{-40}$ und $1 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}$ annimmt, für den Abstand s zwischen einem C-Atom und einem O-Atom den Wert:

$$s = 1{,}02 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm},$$

und für den Winkel α, d. h. den halben Winkel an der Spitze des gleichschenkligen Dreiecks, rund 75°. Damit sind die absoluten Dimensionen festgelegt; ganz ähnliche Werte finden sich auch bei Dennison und

übrigens auch schon in einer alten Arbeit von Bjerrum. In dieser letzteren konnte aber nicht zwischen zwei Alternativen, nämlich der hier beschriebenen sehr gestreckten Form und einer sehr spitzen Form, entschieden werden.

Wir glauben, daß die Schlußfolgerung, daß die CO_2-Molekel im Gaszustande dreieckige Gestalt habe, zwingend ist[1]): auch die Werte für die Trägheitsmomente[2]) und die absoluten Dimensionen scheinen uns eine erhebliche Sicherheit zu besitzen.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität, im März 1926.

---

[1]) Daß im festen Zustand die CO_2-Molekel in Strenge geradlinig sein soll, was Mark durch Untersuchungen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren wahrscheinlich gemacht hat, steht mit unseren Ausführungen nicht im Widerspruch: im Kristall liegen natürlich andere Verhältnisse vor wie im Gase. Es wäre von äußerster Wichtigkeit, das ultrarote Spektrum der festen Kohlensäure zu untersuchen.

[2]) Abgesehen natürlich von der Möglichkeit, daß das kleine Trägheitsmoment noch halbiert werden muß, wenn die Nullinie nicht ausfällt. (Siehe S. 653, 15. Zeile.) In diesem Falle würden die Dimensionen noch etwas gestreckter werden; das aus den Dimensionen berechnete Moment würde dann näher an dem gemessenen liegen, auch das mittlere Trägheitsmoment $J = \sqrt[3]{ABC}$ würde noch besser mit dem aus der Dampfdruckformel abgeleiteten Werte von $8{,}5 \cdot 10^{-40}\,\mathrm{g\,cm^2}$ übereinstimmen. Doch muß die endgültige Entscheidung einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren.

Von **F. Hund** in Göttingen.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1926.)

Die bei der Deutung von Atomspektren bewährten Modellvorstellungen werden auf Molekeln angewandt. Es ergibt sich unter anderem ein Verständnis für die gelegentlich erwähnte Ähnlichkeit der Feinstrukturen in Molekeln und in Atomen mit gleicher Zahl äußerer Elektronen. Einige andere Züge dieser Feinstrukturen werden gedeutet. Verschiedene empirisch bekannte Erscheinungen bleiben jedoch unerklärt.

Das empirische Material über Molekelspektra kann man im Prinzip soweit als gedeutet ansehen, als es mit der Rotation oder Schwingung des Kerngerüstes der Molekeln zusammenhängt[1]). Dagegen sind wir von einem Verständnis noch weit entfernt, sobald die Elektronenbewegung ins Spiel kommt. Hierher gehört die Feinstruktur der Banden, sowie die Anordnung der reinen Elektronensprünge. Was die Feinstruktur anlangt, so hat man gewisse Typen gefunden und auch mehr oder weniger enge Beziehungen zu den Atomspektren festgestellt[2]). Bei einigen Molekeln sind in letzter Zeit einige Elektronensprünge durch Terme dargestellt worden[3]).

Die folgenden Überlegungen wollen zur grundsätzlichen Klärung der Fragen beitragen, die den Zusammenhang der Elektronenbewegung in der Molekel und dem Bandenspektrum betreffen. Sie benutzen die Vorstellungen und Regeln über das Verhalten gebundener Elektronen, die sich durch Untersuchung der Atomspektra gebildet haben und schließlich eine qualitative Deutung selbst sehr verwickelter Spektren ermöglichten.

§ 1. Grundlagen der Systematik der Molekelspektren. Die Terme eines Atoms mit einem Valenzelektron werden durch vier Quantenzahlen n, l, j, m gekennzeichnet. Dabei korrespondiert l dem Drehimpuls der Elektronenbahn im Modell, j dem Gesamtdrehimpuls des

[1]) Vgl. z. B. A. Kratzer, Die Gesetzmäßigkeiten in den Bandenspektren. Enc. d. math. Wiss. V, 3, S. 821, 1925.

[2]) Vgl. R. Mecke, ZS. f. Phys. **28**, 261, 1924; R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925; R. Mecke, Naturwiss. **13**, 698 und 755, 1925; R. T. Birge, Nature **117**, 300, 1926.

[3]) Z. B.: BO, CN, CO^+, N_2^+ ... R. S. Mulliken, l. c.; N_2: H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925; CO: R. T. Birge, Nature **117**, 229, 1926; NO: H. Sponer, Nature **117**, 81, 1926; CuJ: R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 1, 1925.

Atoms, m seiner Komponente in der Richtung eines äußeren Feldes. Für die formale Darstellung dürfen wir die Drehimpulskomponente, wir wollen sie s nennen, die außer l zur Resultierenden j beiträgt, dem einzelnen Elektron selbst zuschreiben[1]). Die richtige Zahl der Terme erhalten wir, wenn wir $l = 0, 1, 2 \ldots$ (für S-, P-, D- ... -Terme) zählen und beim Zusammensetzen von Vektoren stets die Parallelstellung zulassen[2]). Wenn man auf dieses Modell die klassische Mechanik anwendet und die Wirkungsvariablen durch Quantenbedingungen festlegt, erhält man nur korrespondenzmäßig richtige Ergebnisse. Die genauen Ergebnisse dürfte die neue Quantenmechanik von Heisenberg, Born und Jordan[3]) liefern. Wir wollen im folgenden zwischen Modell und Atom oder Molekel unterscheiden. Auf das Modell wenden wir klassische Vorstellungen und Quantenbedingungen an (lassen uns aber z. B. durch einen Drehimpuls gleich Null nicht stören). Die Eigenschaften von Modell und Atom oder Molekel gehen für große Werte der Quantenzahlen ineinander über.

Um die Terme eines Atoms mit mehreren äußeren Elektronen abzuzählen, fügt man die Vektoren $l_1, l_2 \ldots$ der einzelnen Elektronen zur Resultierenden l (0, 1, 2 ... für S-, P-, D- ... -Terme), die Vektoren $s_1, s_2 \ldots$ (Betrag stets $\frac{1}{2}$) zur Resultierenden s (0, $\frac{1}{2}$, 1 ... bei Singulett-, Dublett-, Triplett- ... -Systemen) zusammen, die Vektorsumme von l und s gibt $j\,(l+s,\ l+s-1 \ldots |l-s|)$; m hat alle Werte von $-j$ bis j.

Dieser Zählung liegt die (bei vielen Spektren zutreffende) Annahme zugrunde, daß in erster Näherung die Bewegung des Modells bestimmt ist durch die Haupt- und Nebenquantenzahlen der einzelnen Elektronen, daß dann in nächster Näherung die Wechselwirkung der Vektoren l_τ untereinander und der s_τ untereinander und dann erst in dritter Näherung die Wechselwirkung zwischen l und s als kleine Störung kommt. Diese

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925. G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit deuten diesen Drehimpuls als Rotationsdrehimpuls des Elektrons selbst; Naturwiss. **13**, 953, 1925.

[2]) Damit wird aus Gründen der einfachen Rechnung (in sämtlichen Ungleichungen steht $<$) die konsequente Durchführung einer in den Grundzügen von A. Sommerfeld (Atombau u. Spektrallinien, 4. Aufl. 1924, S. 575 ff.) angegebenen Zählweise vorgeschlagen (statt l, s, j steht bei Sommerfeld $j_a\ j_i\ j$). Die Beziehung zu der in letzter Zeit üblich gewordenen, auf Landé zurückgehenden Bezeichnung wird durch die Gleichungen gegeben:

$$l = L - \frac{1}{2} \quad \text{bzw.} \quad K - \frac{1}{2},\quad j = J - \frac{1}{2},\quad s = R - \frac{1}{2},$$

m hat dieselbe Bedeutung.

[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925; M. Born u. P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925; M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda **35**, 557, 1926.

Modellvorstellung führt (Adiabatenhypothese) auch dann noch auf eine richtige Zählung der Terme, wenn die angegebenen Wechselwirkungsverhältnisse nicht mehr der Wirklichkeit entsprechen; nur gibt dann das Modell nicht mehr die richtige Lage der Terme; auch entsprechen die Quantenzahlen dann nicht mehr den gleichen mechanischen Größen des Modells (es zeigt sich dies in der Ungültigkeit der Landéschen Intervallregel für Multipletts und der g-Formel).

Wir werden im folgenden häufig den Umstand benutzen, daß eine Modellvorstellung auch dann zur Zählung der Terme benutzt werden kann, wenn die Verhältnisse der Kräfte nicht der Wirklichkeit entsprechen.

Jetzt gehen wir zur zweiatomigen Molekel über und denken uns zunächst die Kerne durch äußere Kräfte festgehalten. Für den Fall eines Elektrons ist dann der Zustand der Molekel durch n, l, j, m bestimmt, wo jetzt auch ohne äußeres Feld verschiedene m-Werte zu verschiedenen Termen führen, da die Kernverbindung ausgezeichnet ist. Um Verwechslungen mit der in der Literatur üblichen Bezeichnung m für die Rotationszahl der Molekel zu vermeiden, wollen wir im folgenden die Drehimpulse in der Richtung der Kernverbindung mit i bezeichnen. Wenn die Störung, die die durch l bestimmte Elektronenbewegung durch das Vorhandensein zweier Kerne (statt eines) erfährt, groß ist gegen die Wechselwirkung von l und s, entspricht die Zählung

$$n,\ l,\ i_l,\ i_s\ (|i_l| \leqq l,\ i_s = \pm \tfrac{1}{2})$$

mehr der wirklichen Lage der Terme[1]).

Bei mehreren Elektronen kann man zwei Möglichkeiten der Abzählung erhalten. Man kann das Modell einer solchen Molekel nämlich herstellen, indem man zwei Atome ($l_1 s_1 j_1 i_1$ und $l_2 s_2 j_2 i_2$, n lassen wir weg), die zusammen die verlangte Zahl von Elektronen haben, einander nähert; dann wird der Molekelterm durch die Zahlen $l_1 l_2 s_1 s_2 j_1 j_2 i_1 i_2$ bestimmt. Oder wir gehen von einem Atom mit der verlangten Zahl von Elektronen aus, teilen den Kern durch und führen seine Teile etwas auseinander. Der Molekelterm wird dann durch l, s, j, i bestimmt. Für solche Übergänge braucht natürlich nicht ohne weiteres die Adiabaten-

[1]) Es ist dies genau die Überlegung, die man zu machen hat, wenn man sich den Starkeffekt im starken elektrischen Feld überlegt. Im schwachen Feld spaltet jeder durch j bestimmte Term in die durch $i = j, j-1 \ldots$ (Negative geben nichts Neues) bestimmten Komponenten auf. Im starken Feld spaltet das durch n, l, s bestimmte Multiplett in die durch $i_l = l, l-1 \ldots$ bestimmten Komponenten auf und jedes dieser erhält wieder eine Struktur durch $i_s = s, s-1 \ldots$.

hypothese zu gelten. Der Erfolg von Paulis Abzählung der Terme[1]) bei Atomen mit mehreren Elektronen zeigt jedoch, daß (abgesehen von Fällen mit äquivalenten Elektronen) beide Zählweisen zur gleichen Zahl der Terme führen[2]). Bei Pauli werden nämlich auch die Terme eines Atoms mit z. B. zwei Elektronen dadurch hergeleitet, daß man alle Möglichkeiten der Kombination der Terme zweier Atome mit je einem Elektron hinschreibt.

Wenn wir jetzt die Kerne loslassen, so führen sie eine Bewegung aus; denn der Drehimpuls der ganzen Molekel muß ein konstanter Vektor sein, während der Drehimpuls der vorhin betrachteten Elektronenbewegung dies im allgemeinen nicht ist. Die Energie, die durch Bewegung des Kerngerüstes hinzukommt, sei zunächst klein gegen alle bisher betrachteten (große Kernmassen); dann wird die Bewegung der Molekel, wenn wir den Kernabstand zunächst noch fest lassen, außer den Elektronenquantenzahlen noch durch zwei Quantenzahlen p und q bestimmt, von denen p den gesamten Drehimpuls und q seine Komponente in Richtung eines äußeren Feldes bedeutet. Schließlich kommt noch die Schwingungsquantenzahl hinzu.

§ 2. Die Bandenterme. Bei der Abschätzung der Lage der Terme wollen wir zunächst annehmen, daß die Elektronen, die für das Spektrum wesentlich sind, beide Kerne umkreisen. Die elektrische Wechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen wollen wir trennen in einen Anteil, der auch bei einem einzigen Kern vorhanden wäre, und in die Störung, die davon herrührt, daß die anziehende elektrische Ladung sich an zwei Stellen befindet. Unter Weglassung des ersten Anteils haben wir dann folgende Wechselwirkungen zu berücksichtigen:

1. Die Wechselwirkungen der l_τ der einzelnen Elektronen untereinander und der s_τ der Elektronen untereinander.

2. Die Störung der durch l_τ (bzw. l) allein bestimmten Bewegung durch das Vorhandensein zweier Kerne (Einfluß der ausgezeichneten Achse). Sie muß vom Umlaufssinn um die Kernverbindung unabhängig sein. [Die entsprechende Störung von s_τ (bzw. s) dürfen wir gleich Null setzen, da die Atomspektra keine elektrische Wechselwirkung von s_τ zeigen; es gilt z. B. ein cos-Gesetz].

3. Die Wechselwirkung von l_τ und s_τ. Auf Grund des Befundes bei Atomen nehmen wir an, daß sie in erster Näherung dem cos des

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

[2]) Die zweite Zählung wird sich nachher als die im allgemeinen zweckmäßigere erweisen.

Winkels zwischen l_τ und s_τ proportional ist (magnetische Wechselwirkung).

4. Der Einfluß von l_τ auf die Rotation durch Änderung des Trägheitsmomentes. Sie enthält ein Glied, das in erster Näherung dem Drehimpuls proportional ist.

Wenn die Elektronen, die für das Spektrum wesentlich sind, nur je einen der Kerne umkreisen, nehmen wir zunächst den Anteil der elektrischen Wechselwirkung zwischen Kern und Elektron weg, der vorhanden wäre, wenn jedes Elektron nur von seinem Kern angezogen wäre. Die übrigen Wechselwirkungen gelten dann ebenso. Überhaupt wird es für uns oft keinen Unterschied machen, ob sich die Elektronen auf die beiden Kerne verteilen lassen, oder ob sie beiden in gleicher Weise angehören.

Der Einfluß der Kernschwingung spielt für unsere Überlegungen keine wesentliche Rolle.

Zunächst ist wichtig, den Einfluß der ausgezeichneten Richtung der Kernverbindung abzuschätzen. Wenn man die Molekel durch zwei Atome annähern kann, die einander nahe sind und durch elektrische Kräfte zusammengehalten werden, so ist der Einfluß analog dem eines elektrischen Feldes auf ein Atom (Starkeffekt). Das Feld eines Atoms am Ort des anderen dürfte von der Größenordnung 10^7 bis 10^8 Volt/cm sein. Legen wir Ladenburgs Messungen[1]) des quadratischen Starkeffektes am Natrium zugrunde, so ist für solche großen Felder eine Verschiebung von der Größenordnung 300 bis 30000 cm^{-1} zu erwarten. So roh diese Abschätzung auch ist, sie sagt uns, daß die Wirkung der beiden Kerne keine Feinstruktur ist, daß sie sogar sehr groß ist gegen die j-Feinstruktur bei Atomen niedriger Atomnummer[2]). Aus diesem Grunde wollen wir uns im folgenden auf den Fall beschränken, daß die unter 2 genannte Wirkung stark ist gegen die unter 3 und 4 genannten. Abweichungen hiervon dürften auftreten bei locker gebundenen Molekeln mit schweren Kernen (vielleicht s_2). Das Verhältnis der Wechselwirkungen 1 und 2 ist dann ziemlich gleichgültig, in jedem Falle geben beide zusammen eine Bewegung, bei der die Komponente des Gesamtdrehimpulses der Elektronenbahnen um die Kernverbindung konstant ist und einer Quantenzahl i_l korrespondiert. Verschiedene Vorzeichen von i_l geben dabei keine verschiedenen Terme, denn die Bewegungen im Modell

[1]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **28**, 51, 1924.

[2]) Eine Störungsrechnung der Annäherung durch ein Atom mit durchgeteiltem Kern führt zu dem gleichen Ergebnis.

unterscheiden sich nur durch den Umlaufssinn. In dem Grenzfall, wo Wechselwirkung 1 groß gegen 2 ist, fügen sich die l_τ der einzelnen Elektronen zum l der ganzen Elektronenhülle zusammen und l ist zur Kernverbindung richtungsgequantelt. Im Grenzfall, wo 2 groß gegen 1 ist, ist jedes l_τ richtungsgequantelt, die Summe der i_{l_τ} ist i_l Im Falle $i_l = 0$ sind zunächst die beiden Richtungen der Kernverbindung gleichberechtigt. Bei klassischer Rechnung würde l auf der Kernverbindnng senkrecht stehen und keine Präzession um die Kernverbindung ausführen $\left(\frac{\partial W}{\partial i_l} = 0\right)$. In der Quantentheorie ist die Frequenz nicht Null, sondern es gibt (wenn $l \neq 0$) die beiden Frequenzen, die zu den Übergängen zu $i_l = \pm 1$ gehören. Es hat dann keinen Sinn, eine Richtung senkrecht zur Kernverbindung als Richtung von l auszuzeichnen.

Fig. 1.

Wir beschränken uns auf solche Fälle, wo in erster Näherung die Komponente des Gesamtdrehimpulses der Elektronenbahnen um die Kernverbindung konstant und gequantelt ist und wo die Wechselwirkungen 3 und 4 als kleine Störungen gelten können.

Wir haben dann zwei Fälle zu betrachten:

a) Der Einfluß der Rotation ist klein gegen die Wechselwirkung von l_τ und s_τ; b) die Wechselwirkung von l_τ und s_τ ist klein gegen den Einfluß der Rotation. In beiden Fällen haben wir in erster Näherung eine nicht näher zu beschreibende rasche Elektronenbewegung, bei der der Drehimpuls um die Kernverbindung gleich i_l ist. Im Falle a) stellt sich nun in zweiter Näherung die Resultierende s der Vektoren s_τ gegen die Vektoren l_τ ein. Da ihre Resultierende im Mittel die Richtung der Kernverbindung hat, bedeutet dies eine Richtungsquantelung von s gegen die Kernverbindung. Die Komponente i_s hat die Werte $s, s-1 \ldots$ s führt eine Präzession um die Kernverbindung aus. Der Einfluß von s gibt in der Energie ein Glied proportional $\overline{\cos(l\,s)} = \frac{i_l\, i_s}{l\, s}$. Dieses gibt äquidistante Terme und ist von der gleichen Größenordnung wie das Glied, das im Atom die j-Aufspaltung liefert und von der verschiedenen Möglichkeit der Zusammensetzung der Vektoren l und s zu j herrührt. Für die Abstände der äußersten Termkomponenten [$i_s = s$ und $-s$ in der Molekel und $j = l + s$ und $l - s\,(s \leqq l)$ im Atom] erhalten wir $2\,s\,i_l$ und $2\,s\,l$ mal dem gleichen Faktor. Auch für die Zahl der Terme,

die durch die verschiedenen Einstellungen von s zustandekommen, gilt ähnliches wie im Atom. Es gibt $2s + 1$-Terme

$$i = i_l + s,\ i_l + s - 1 \ \ldots\ i_l - s.$$

Für $i_l = 0$ gibt es für s keine Wechselwirkung und keine Termaufspaltung, solange nicht durch die Rotation eine Richtung ausgezeichnet ist.

Kommt nun eine Rotation hinzu, so ist der Gesamtdrehimpuls gequantelt (p). Die Rotationsenergie ist (siehe Fig. 1) klassisch:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 A}(p^2 - i^2),$$

und p hat die Werte i, $i + 1$, $i + 2$ ... Auf Grund der Quantenmechanik ist entsprechend den Ergebnissen beim Rotator[1])

$$\frac{h^2}{8\pi^2 A} p(p+1) - \text{const} \tag{1}$$

anzunehmen.

Bei genügend langsamer Rotation erhalten wir also eine Aufspaltung der durch die Quantenzahlen n, l, i_l der einzelnen Elektronen bestimmten Terme. Sie hat die gleiche Größenordnung wie in Atomen mit ungefähr gleicher Kernladung. Die Zahl der Komponenten ist wie in Atomen durch s bestimmt; für $i_l > 0$ ist sie $2s + 1$; für $i_l = 0$ tritt keine Aufspaltung ein. Die Vielfachheit ist zwei bei einem äußeren Elektron, eins oder drei bei zwei Elektronen usw. Die Komponenten sind äquidistant.

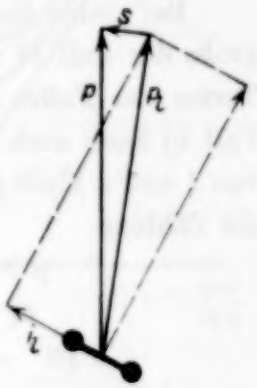


Fig. 2.

Für die Laufzahl der Rotationsterme bieten sich zwei Zählweisen dar; man kann sie gleich p setzen, dann hat der erste Term die Laufzahl i; man kann aber auch den ersten Term mit 0 (oder 1) bezeichnen, dann ist die Laufzahl $p - i$ (bzw. $p - i + 1$).

Die Termwerte stellt Fig. 3 (gestrichelte Kurve) schematisch dar.

Im Falle b) kommt zu der Elektronenbewegung in zweiter Näherung die Rotation mit der Energie

$$\frac{h^2}{8\pi^2 A}(p_l^2 - i_l^2)$$

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925.

bzw.

$$\frac{h^2}{8\pi^2 A} p_l(p_l + 1) - \text{const.} \tag{2}$$

Diese Bewegung erfährt in dritter Näherung eine Störung durch s. p_l und s präzessieren beide um die Resultierende p. Die Energie ist proportional $\overline{\cos(ls)}$, also (wie eine einfache Überlegung zeigt) proportional

$$\frac{i_l^2}{l\, p_l} \frac{p^2 - p_l^2 - s^2}{2\, p_l\, s} \tag{3}$$

bis auf die durch die Quantenmechanik bedingten Abänderungen. Für die äußersten Komponenten $p = p_l + s$ und $p = p_l - s$ gibt dies den Abstand $2\,\frac{i_l^2}{l\, p_l}$ (gegen $2\,\frac{i_l}{l}$ im Falle a).

Bei hinreichend rascher Rotation erhalten wir also eine Aufspaltung der durch die Quantenzahlen der Elektronen bestimmten Terme in je $2s + 1$ Komponenten (für $i_l = 0$ fallen sie zusammen). Der Komponentenabstand nimmt mit zunehmender Rotation ab.

Bei vielen Banden ist zu erwarten, daß für kleine p der Fall a), für große der Fall b) verwirklicht ist. Da erhebt sich die Frage, wie die Terme des Falles a) den Termen des Falles b) zuzuordnen sind. Der Fall b) kann auch für kleine p auftreten, wenn nur die Wechselwirkung von l und s klein genug ist. Dann hat p für die einzelnen Komponenten die Zählung

$$\begin{aligned} p = p_l + s &= i_l + s + \text{ganze Zahl} \\ p_l + s - 1 &= i_l + s - 1 + \text{ganze Zahl} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ p_l - s &= |i_l - s| + \text{ganze Zahl.} \end{aligned}$$

Im Falle a) haben wir für p die Zählung

$$\begin{aligned} p = i_l + i_s + \text{ganze Zahl} &= i_l + s + \text{ganze Zahl} \\ &\quad i_l + s - 1 + \text{ganze Zahl} \\ &\quad \cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\quad |i_l - s| + \text{ganze Zahl.} \end{aligned}$$

Diese Übereinstimmung der Zählung legt es nahe, den Term $i_s = s$ des Falles a) dem Term $p = p_l + s$ des Falles b), den Term $i_s = s - 1$ des Falles a) dem Term $p = p_l + s - 1$ des Falles b) usw. zuzuordnen.

Um die wirkliche Abhängigkeit des Termwertes von p zu erhalten, haben wir zwischen den beiden Grenzfällen a) und b) zu interpolieren.

Dies ist qualitativ sehr leicht möglich, da für $p_l - i_l = 0$ die Gleichungen (2) und (3) fast dasselbe liefern wie (1) für $p - i = 0$. Fig. 3 gibt den Typus der Abhängigkeit der Energie von p für den Fall $i_l = 1$, $s = 1$ wieder, als Abszisse ist $p - i$ für kleine p, $p_l - i_l$ für große p gewählt (die ganze Zahl der vorhin angegebenen Zählung).

Wir haben uns davon überzeugt, daß Fall a) und b) die gleichen Werte von p liefern. Wenn wir nun diese Zählungen mit solchen vergleichen, die wir bei anderen Verhältnissen der oben angegebenen Wechselwirkungen erhalten, so zeigen sich nicht immer die gleichen p in gleicher Zahl. Das liegt daran, daß nicht alle der von uns gezählten Terme das statistische Gewicht 1 haben. Vertauschen wir in unseren Zählungen gleichzeitig i_l mit $-i_l$ und i_s mit $-i_s$, so erhalten wir keine neuen Terme. Die von uns gezählten Terme mit $i_l > 0$ haben also alle das statistische Gewicht 2. Es wäre also möglich, daß sie bei geeigneter Wahl der Wechselwirkungsverhältnisse noch aufspalten. Nun sind zwar andere, einfache Verhältnisse als die im Falle a) und b) behandelten von der Wirklichkeit sehr verschieden. Aber da gerade eine Aufspaltung sehr leicht festzustellen ist und das qualitative Termschema viel stärker verändert als eine Verschiebung, müssen wir doch untersuchen, ob wirklich alle Terme mit dem Gewicht 2 aufspalten können. Wir betrachten daher noch den Fall, wo die Wechselwirkung 1 (l_r und s_r unter sich) groß ist gegen 3 (l und s), 3 groß ist gegen 2 (Störung durch zwei Kerne) und diese wiederum groß gegen den Einfluß der Rotation (Fall c). In erster Näherung fügen sich l und s wie im Atom zur Resultierenden j zusammen; in zweiter Näherung ist j gegen die Kernverbindung richtungsgequantelt (mit i) und führt eine Präzession um sie aus; darüber lagert sich die Rotation (Gesamtdrehimpuls p). Schließlich betrachten wir noch den Fall, wo Wechselwirkung 1 groß ist gegen 4 (Rotation), diese groß gegen 2 und diese groß gegen 3 (Fall d). In erster Näherung rotiert das Kerngerüst (Drehimpuls sei p_r), in zweiter Näherung schließen sich p_r und l zu einer Resultierenden p_l zusammen, in dritter Näherung bilden p_l und s die Resultierende p. Die folgende Tabelle

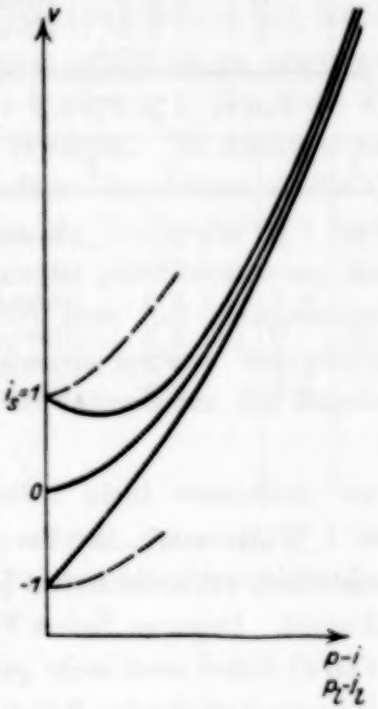


Fig. 3.

gibt für alle vier Fälle die Möglichkeiten für die Quantenzahlen an beim Beispiel $l = 1$, $s = 1$.

Tabelle 1.

Fall a) $2 \gg 3 \gg 4$			Fall b) $2 \gg 4 \gg 3$		
i_l	i_s	p	i_l	p_l	p
0	0 ± 1	0 1 2 3 ... (von 1 ab mit Gewicht 3)	0	0 1 2 ...	0 1 2 3 ... (von 1 ab mit Gewicht 3)
1	-1	0 1 2 3 ... (Gewicht 2)	1	1 2 3 ...	0 1 2 3 ... (Gewicht 2)
	0	1 2 3 ... (Gewicht 2)			1 2 3 ... (Gewicht 2)
	$+1$	2 3 ... (Gewicht 2)			2 3 ... (Gewicht 2)

Fall c) $1 \gg 3 \gg 2 \gg 4$			Fall d) $1 \gg 4 \gg 2 \gg 3$			
j	i	p	p_r	p_l	p	
0	0	0 1 2 3 ... (Gewicht 1)	0 1 2 ...	0 1 2 3 ...	0 1 2 3 ...	(alle Gewichte 1)
1	0	0 1 2 3 ... (Gewicht 1)			1 2 3 ...	
	± 1	1 2 3 ... (Gewicht 2)			1 2 3 ...	
2	0	0 1 2 3 ... (Gewicht 1)		1 2 3 ...	0 1 2 3 ...	
	± 1	1 2 3 ... (Gewicht 2)			1 2 3 ...	
	± 2	2 3 ... (Gewicht 2)			2 3 ...	
				1 2 3 ...	0 1 2 3 ...	
					1 2 3 ...	
					2 3 ...	

Wenn man die Terme entsprechend ihrem statistischen Gewicht mehrfach zählt, so liefert jeder Fall die gleichen Werte von p in gleicher Anzahl. Dagegen liefert Fall c) mehr getrennte Terme als Fall a) und b), Fall d) liefert noch mehr getrennte Terme. Die Aufspaltung bei c) ist schon bei verschwindender Rotation vorhanden. Bei Annäherung an den Fall d) spalten alle Terme mit $i_l \neq 0$ in zwei auf, die Terme mit $i_l = 0$ entsprechend ihrem Gewicht. Hier handelt es sich aber um eine Aufspaltung, die erst bei großer Rotation merklich wird und bei verschwindender Rotation Null ist [1]).

Wir sehen also: Außer den oben erwähnten Aufspaltungen sind noch andere feine Aufspaltungen möglich. Zum Teil sind es solche, die auch bei Fehlen der Rotation auftreten, zum Teil solche, die erst bei rasche. Rotation merklich werden.

Im Falle von Molekeln, bei denen ein Teil der Elektronen um einen Kern, die übrigen um den anderen Kern kreisen, die also durch An-

[1]) Dies ist ja die Deutung, die A. Kratzer, Ann. d. Phys., **71**, 72, 1923, für Dublettaufspaltungen gibt.

näherung zweier Molekeln entstehen, ist der Einfluß des einen Kerns auf das Elektronengebäude des anderen schwächer. Es braucht also nicht in jedem Falle der Einfluß des Vorhandenseins zweier Kerne auf die Elektronenbewegung groß zu sein gegen den Einfluß der Kopplung von l_r und s_r; wir hätten auch Übergänge von Fall a) und einem anderen Falle zu erwarten, bei dem in erster Näherung die Elektronenterme zweier Atome vorhanden sind, die in zweiter Näherung durch die gegenseitige Beeinflussung der Atome aufspalten [nahezu Fall c)].

§ 3. Die Bandenlinien. Um aus den Termen die Linien herleiten zu können, müssen wir uns die Kombinationsregeln mit Hilfe des Korrespondenzprinzips überlegen. Als streng erfüllt ist zu erwarten die Regel für den gesamten Drehimpuls $\Delta p = 0$ oder ± 1. Im Falle a) ist ferner die Regel $\Delta i_l = 0$ oder ± 1 zu erwarten. In Analogie zu der entsprechenden Regel beim Paschen-Backeffekt der Atome dürfte i_s ungeändert bleiben. Im Falle b) erwarten wir $\Delta i_l = 0$ oder ± 1 und $\Delta p_l = 0$ oder ± 1. Eine Überlegung ähnlich der zur Abschätzung der Intensitäten in Multipletts bei Atomen[1]) besagt hier, daß gleichsinnige Änderungen von p_l und p intensivere Linien geben als andere. Betrachten wir im Falle b) nur diese intensiven Linien, so entsprechen die Regeln im Falle b) genau den Regeln im Falle a).

Wegen $\Delta i_s = 0$ werden die Banden selbst nicht wesentlich verwickelter als die Terme. Wir erhalten nur wegen $\Delta p = 0, \pm 1$ im allgemeinen die drei bekannten Zweige. Ihre Feinstruktur entspricht der der Termsysteme.

Das gibt im wesentlichen folgende Fälle:

1. In beiden kombinierenden Termsystemen ist $s > 0$, mindestens in einem ist $i_l > 0$:

Für die Vielfachheit der Zweige ist das kleinere der beiden s maßgebend. Jeder der drei Zweige ist $2s + 1$ mal vorhanden. Für kleine Rotationen sind die Linien äquidistant. Bemerkenswert ist die Lage der Linien für kleine p. Das von der Rotation herrührende Glied lautet in erster Näherung

$$p + 1 \to p: \frac{h}{8\pi^2 A}[(p+1)(p+2) - p'(p+1)] = \frac{h}{4\pi^2 A}(p+1),$$

$$p \to p + 1: \frac{h}{8\pi^2 A}[p(p+1) - (p+1)(p+2)] = \frac{-h}{4\pi^2 A}(p+1).$$

[1]) A. Sommerfeld und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **11**, 131, 1922.

Zwischen den beiden Zweigen klafft also eine Lücke. Fängt in beiden Termsystemen p bei Null an, so entsteht ein Abstand, der doppelt so groß ist als die anderen: eine Linie fällt aus. Da p bei i anfängt, fallen $i_a + i_e + 1$ Linien aus, wo die Indizes a und e sich auf Anfangs- und Endzustand beziehen. Da i bei den einzelnen Banden eines Multipletts verschieden ist, ist die Zahl der ausfallenden Linien bei ihnen verschieden. Numerieren wir die Bandenlinien durch $p - i$ des Anfangs- und Endzustandes, so kommen dort, wo der Fall b) verwirklicht ist, Linien gleicher Nummer aus entsprechenden Zweigen der verschiedenen Banden eines Multipletts einander nahe; ferner erhalten die Linien kleinster Rotation

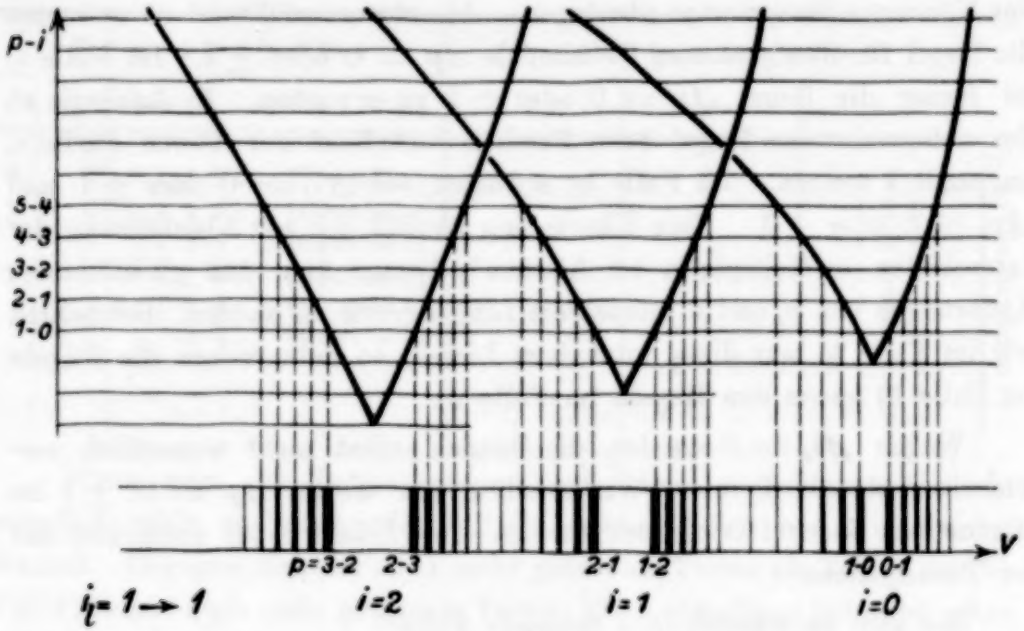


Fig. 4.

im Falle $s \leqq i_l$ dieselbe Nummer. Die Zahl der Stellen wird jedoch durch p bezeichnet. Für den Übergang $i_l = 1 \to 1$ und $s = 1$ sind die Verhältnisse in Fig. 4 dargestellt.

2. In beiden Termsystemen ist $i_l = 0$, $s > 0$. Im Falle a) und b) erhalten wir keine Feinstruktur; bei Annäherung an andere Fälle kann eine Aufspaltung in $2s + 1$ Komponenten auftreten.

3. In mindestens einem Termsystem ist $s = 0$. Wir erhalten keine Feinstruktur im Falle a) und b). In anderen Fällen kann bei $l > 0$ eine feine Dublettaufspaltung auftreten.

§ 4. Empirische Feinstrukturen. Da die Mannigfaltigkeit der betrachteten theoretischen Fälle schon nicht ganz einfach ist, dürfen wir

uns nicht wundern, wenn wir die empirisch bekannten Banden nicht immer eindeutig einem theoretischen Falle zuordnen können.

Von unseren theoretischen Regeln scheint die immer erfüllt zu sein, daß nur entsprechende Komponenten einer Termfeinstruktur miteinander kombinieren. Es ist kein Fall bekannt, wo etwa durch Kombination zweier Dublettstrukturen eine Triplett- oder Quartettstruktur entsteht. Wir erblicken darin eine Stütze für die Auswahlregel $\Delta i_s = 0$.

Daß für die Änderung der Nebenquantenzahl der Elektronen nicht dieselben Regeln gelten wie im Atom, beweist das Vorkommen von drei Bandensystemen bei BO und CO^+, deren Elektronensprungfrequenzen der Gleichung

$$\nu_1 + \nu_2 = \nu_3$$

genügen[1]). Solche „ungeradzahligen zyklischen Gruppen von Linien" kommen bei Atomen in normalen Fällen nicht vor wegen der Regel $\Delta l = \pm 1$ für ein Elektron[2]). Ihr Auftreten bei Molekeln dürfte dem Durchbrechen der Auswahlregel für Atome, das in starken elektrischen Feldern auftritt, entsprechen.

Nun zu den Feinstrukturen selbst. Mulliken[3]) zeigt am Beispiel von BO, CO^+, CN, N_2^+, wie die gleiche Gesamtzahl der Elektronen zu gleichartigen Spektren führt; Mecke[4]) macht auf Grund des empirischen Materials wahrscheinlich, daß bei ungerader Gesamtzahl der Elektronen eine gerade Anzahl von Feinstrukturkomponenten auftritt, bei gerader Gesamtzahl eine ungerade Zahl von Komponenten. Wir stellen die bisher bekannten Fälle[5]) in Tabelle 2 zusammen; dabei ist nur auf die Feinstruktur der Elektronenterme geachtet.

Tabelle 2.

Träger	Zahl der äußeren Elektronen	Multiplettstruktur
CuH	2	Singuletts
CH?	5?	Dubletts
BO, CO^+, CN	9	Singuletts und Dubletts
N_2, CO	10	Tripletts
NO	11	Dubletts

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 259, 1925; R. T. Birge, Nature **116**, 207, 1925.

[2]) Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925.

[3]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.

[4]) R. Mecke, Naturwissensch. **13**, 698, 1925.

[5]) R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925; CO und NO nach R. T. Birge, Nature **117**, 300, 1926.

In dem einen Falle, in dem sich Zahlenangaben über Triplettstruktur finden, bei der zweiten positiven Gruppe des Stickstoffs[1]), sind die Elektronenfrequenzen äquidistant.

Daß die Größe der Feinstruktur ungefähr dieselbe ist wie in Atomen und sich durch eine Formel darstellen läßt, die der Landéschen für Atome analog ist, darauf hat Mecke[2]) hingewiesen und am Beispiel der Banden von MgF, CaF ..., BaJ erläutert.

Neben den durch Einfluß von s gedeuteten Feinstrukturen haben wir nun noch feinere Aufspaltungen. So zeigen die violetten Cyanbanden, die negativen Stickstoffbanden, die zweite positive Gruppe des Stickstoffs, die C + H-Banden eine feine Dublettstruktur (bei N_2 und C + H neben der oben angegebenen gröberen Struktur). Wir können sie im Prinzip deuten als Aufspaltung eines Terms, der bei strenger Gültigkeit unserer Fälle a) und b) das statistische Gewicht 2 hat.

Wir betrachten jetzt einige genauer bekannte Banden[3]). Bei den Banden ohne eine bei verschwindender Rotation vorhandene Feinstruktur (Kupferhydridbanden, β-Banden des BO, violette Cyanbanden, negative Gruppen des Stickstoffs usw.) haben wir stets eine ausfallende Nullinie. Wir müssen also auf $i_l = 0$ schließen. Bei den violetten Cyanbanden und den negativen Stickstoffbanden treten mit wachsender Rotationszahl feine Dublettstrukturen auf; wir dürfen darin wohl Aufspaltungen von Termen sehen, die in unserem einfachen Modell a) das statistische Gewicht 2 haben.

Eine Reihe von Banden (Heliumbanden, Banden von Quecksilberhydrid usw. fallen dadurch auf, daß sich positiver und negativer Zweig nicht mit einer ganzzahligen Lücke aneinander schließen. Kratzer trägt diesem Verhalten dadurch Rechnung, daß er die Rotationsterme durch eine Reihenentwicklung darstellt, die nach Potenzen einer viertelzahligen Laufzahl fortschreitet. Wir können dieses Verhalten nicht deuten.

Die roten Cyanbanden, die α-Banden des BO und die „Kometenschweifbanden" des CO^+ zeigen eine Dublettaufspaltung, die sich, soweit bekannt, wie in unserem Fall a) verhält. Es ist der Typus der Heurlingerschen Banden mit Dublettserien (Meckes Typus II). Dies würde

[1]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343, 1924.

[2]) R. Mecke, Naturwissensch. **13**, 755, 1925; vgl. auch R. T. Birge, Nature **117**, 300, 1926. Wie mir Herr Mecke mitteilt, wird eine demnächst erscheinende Arbeit von ihm weitere Belege bringen (Anm. bei der Korrektur).

[3]) Vgl. z. B. R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

$s = \frac{1}{2}$, $i_l = 0$ bedeuten. Mulliken[1]) hat den gemeinsamen Endterm N der Cyanbanden (und der BO- und CO^+-Banden) und die beiden Anfangsterme A und B mit einem S-, P- und S-Term der Alkalien verglichen; von den neun äußeren Elektronen können ja acht eine abgeschlossene Schale bilden und eins wie bei den Alkalien übrigbleiben. Der Bau der Banden ist auch nach unseren Überlegungen damit im Einklang. Es könnte aber z. B. auch der gemeinsame Endterm N dem S-Grundterm der Alkalien entsprechen, der Dubletterm A der Komponente $i_l = 1$ und der höhere Singuletterm B der Komponente $i_l = 0$ des P-Terms. Natürlich sind auch noch andere Deutungen möglich.

Gut bekannt sind auch einige Kohlehydridbanden[2]). Bei einer stellt Kratzer im Endterm vier Komponenten fest. Für verschwindende Rotation scheint Dublettstruktur vorzuliegen ($s = \frac{1}{2}$) und außerdem eine erst mit wachsender Rotation auftretende Dublettstruktur. Die für Rotation null vorhandenen Dubletts rücken mit wachsender Laufzahl zusammen. In der Nähe der Nullinien sind die Verhältnisse empirisch noch nicht genügend geklärt. Da hier die Dublettaufspaltung ungefähr gleich der Rotationsaufspaltung ist, haben wir nicht ganz den einfachen Fall a) zu erwarten.

Bei der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden[3]) haben wir Tripletts im Anfangs- und Endterm. Die Komponenten sind äquidistant. Die Zahl der bei $p = 0$ ausfallenden Linien läßt sich aus den Beobachtungen nicht entnehmen. Mecke[4]) gibt aber an, daß die Zahl der Stellen für jede Feinstrukturkomponente eine andere ist, wenn man die Laufzahl so zählt, daß für große Rotation Linien gleicher Laufzahl einander nahe kommen. Dies ist im Einklang mit unseren allgemeinen Betrachtungen.

Zur Erläuterung gibt Tabelle 3 einige Linien der Bande λ 3942 in der Numerierung von Lindau, die (bis auf eine für alle Komponenten gleiche Konstante) unserem p_l folgt.

Zwischen $R_1(2)$ und $P_1(7)$ klafft die Lücke 27,6; sie hat die Größe von 13 oder 14 Differenzen; danach würden zwischen $R_1(1)$ und $P_1(1)$ noch 5 oder 6 Stellen sein. Die Lücke 21,1 zwischen $R_2(2)$ und $P_2(3)$ hat die Größe von etwa 7 Differenzen; danach würden zwischen $R_2(1)$

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.
[2]) A. Kratzer, ZS. f. Phys. **23**, 298, 1925.
[3]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343, 1924.
[4]) R. Mecke, ebenda **28**, 261, 1924. Dort wird eine Formel angegeben, die dieses Verhalten formal darstellt.

Tabelle 3.

$R_1 P_1$			$R_2 P_2$			$R_3 P_3$		
Nr.	ν	$\Delta\nu$	Nr.	ν	$\Delta\nu$	Nr.	ν	$\Delta\nu$
8	424,6		8	417,4		8	411,6	
		7,0			7,1			7,5
7	17,6		7	10,3		7	04,1	
		6,4			6,8			7,1
6	11,2		6	03,5		6	397,0	
		6,0			6,2			6,6
5	05,2		5	397,3		5	90,4	
		5,7			5,9			6,2
4	399,5		4	91,4		4	84,2	
		5,1			5,3			5,6
3	94,4		3	86,1		3	78,6	
		4,7			4,9			5,7
2	89,7		2	81,2		2	72,9	
						— 1	361,3	
								2,5
						— 2	58,8	
								1,8
			— 3	360,1		— 3	57,0	
					1,3			1,6
			— 4	58,8		— 4	55,4	
					0,8			1,0
			— 5	58,0		— 5	54,4	
					0,2			0,4
			— 6	57,8		— 6	54,0	
					— 0,2			— 0,1
— 7	362,1		— 7	58,0		— 7	54,1	
		— 0,7			— 0,5			— 0,7
— 8	62,8		— 8	58,5		— 8	54,8	
		— 1,0			— 1,1			
— 9	63,8		— 9	59,6				
		— 1,5						
— 10	65,3							

und $P_2(1)$ noch 3 Stellen sein. Die Lücke 11,6 zwischen $R_3(2)$ und $P_3(1)$ hat die Größe von 3 Differenzen: danach würde zwischen $R_3(1)$ und $P_3(1)$ noch eine Stelle sein.

Der R_1- und P_1-Zweig und wahrscheinlich auch der R_2- und P_2-Zweig zeigen noch eine feine Dublettstruktur, die wir als Aufspaltung von Termen mit dem Gewicht 2 deuten.

Den Intensitätswechsel, der hier und bei anderen Banden auftritt, können wir nicht erklären.

§ 5. Zeemaneffekte von Banden. Man kann das Verhalten der Atomterme im Magnetfeld nahezu dadurch herleiten[1]), daß man die Wechselwirkungsenergie der Elektronenbahn mit dem Felde gleich dem klassischen Ausdruck

$$h \cdot o \cdot l \cdot \cos(l \mathfrak{H})$$

(o ist Larmorfrequenz), und die Wechselwirkungsenergie des Drehimpulses s gleich

$$2 \cdot h o \cdot s \cdot \cos(s \mathfrak{H}).$$

setzt. Für schwaches Magnetfeld erhält man die Aufspaltung $o\,m\,g$, wo

$$g = 1 + \frac{j^2 + s^2 - l^2}{2 j^2},$$

[1]) W. Pauli jun., ZS. f. Phys. **20**, 371, 1923.

während in Wirklichkeit nach Landé

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

ist. Diesen letzteren Ausdruck erhält man durch Anwendung der Quantenmechanik [1]).

Wir wollen jetzt dieses Modell auf die Terme der Molekeln anwenden für den Fall, daß das Magnetfeld hinreichend schwach ist.

In allen Fällen erhalten wir dann als neue Störung im Modell eine Präzession des richtungsgequantelten Gesamtdrehimpulses p um die Feldrichtung.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen Kernrotation und Magnetfeld können wir als sehr klein vernachlässigen. Wir erhalten dann für die magnetische Energie

$$W = h\,o\,(\sum \bar{l}_\tau + 2\sum \bar{s}_\tau),$$

wo der Strich zeitliche Mittelwerte bedeutet. Im Falle a) (siehe Fig. 1) wird, wenn q die Komponente von p in der Feldrichtung ist,

$$W = h\,o\,(i + i_s)\cos(i\,p)\cos(p\,q)$$
$$= h\,o\,(i + i_s)\frac{i\,q}{p^2}.$$

Durch die Quantenmechanik wird dieser Ausdruck noch etwas abgeändert.

Jeder Rotationsterm spaltet also in $2q + 1$ äquidistante Terme auf. Der Abstand der äußersten Komponenten nimmt mit wachsendem p ab. Im Falle b) wird (Fig. 2)

$$W = h\,o\,[i_l \cos(i_l p_l)\cos(p_l p) + 2\,s\cos(s\,p)]\cos(p\,q)$$
$$= h\,o\left[\frac{i_l^2}{2\,p_l^2}(p^2 + p_l^2 - s^2) + (p^2 + s^2 - p_l^2)\right]\frac{q}{p^2}.$$

Für $s > 0$ erhalten wir zwei Glieder, deren erstes mit wachsendem p gegen 0 geht und deren zweites auch für große p die Größenordnung $h\,o$ behält. Auch hier spaltet jeder Term in $2q + 1$ äquidistante Terme auf.

Sowie das Magnetfeld stärker wird, werden die Kopplungsverhältnisse sofort unübersichtlich. Dies tritt wegen der Kleinheit des Rotationseinflusses im allgemeinen schon bei relativ schwachen Feldern

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. (im Druck).

ein. Aus diesem Grunde dürfte es nicht leicht sein, Zeemaneffekte an Banden bei einfachen Kopplungsverhältnissen empirisch zu erhalten. Wenn es jedoch gelingt, dürfte es ein ganz wichtiges Hilfsmittel zur Deutung der Bandenspektren werden.

Das Verschwinden der Zeemanaufspaltung mit wachsender Rotationszahl scheint empirisch festgestellt zu sein. Im übrigen ist das empirische Material noch zu gering, als daß man Vergleiche anstellen könnte. Eine Reihe von Einflüssen stärkerer Magnetfelder scheint festgestellt zu sein [1]).

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

---

[1]) Vgl. die Zusammenfassungen bei E. Hulthén, l. c., und A. Kratzer, Enc. d. math. Wiss. V. l. c.

Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes.

Von **M. Berek** in Wetzlar.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1926.)

Teil I zeigt, daß das Prinzip der ungestörten Superposition von Schwingungen zur Darstellung von kohärenten und inkohärenten Eigenschaften des unpolarisierten Lichtes den Begriff einer von 0 verschiedenen, endlichen Verweilzeit erfordert. Hieraus folgen maximale Kohärenzlänge, Bereich der natürlichen monochromatischen Strahlung u. a. Teil II wird die Interferenzen bei hohen Gangunterschieden unter Berücksichtigung der Kohärenz und Konsonanz behandeln, Teil III die Interferenzen, welche durch Beugung entstehen. Teil IV wird das eigentliche Ziel der Untersuchung enthalten: die optische Abbildung nichtselbstleuchtender Objekte.

I. Folgerungen, welche sich aus dem Bestehen von Kohärenzeigenschaften des Lichtes und aus der Gültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition von Schwingungen für die speziellere Art dieser Kohärenzeigenschaften ergeben[1]).

Da Angaben über Kohärenzeigenschaften des Lichtes auf der Grundlage experimenteller Beobachtung anders als durch Feststellung von Unterschieden der Helligkeit oder der Farbe nicht möglich sind, ist in jedem so gewonnenen Befund der Kohärenzverhältnisse zugleich implizite der Einfluß des Dissonanzphänomens zufolge der endlichen Breite des benutzten Spektralbereichs enthalten. Dissonanz und endliche Kohärenzlänge werden zwar vielfach letzten Endes auf die gleichen Ursachen zurückgeführt, doch wollen wir, wenigstens zunächst, in unseren Betrachtungen von vornherein Kohärenz und Inkohärenz einerseits und Konsonanz und Dissonanz andererseits als etwas hinsichtlich des Wirkungsgrades Verschiedenes ansehen und die eventuelle Feststellung näherer Beziehungen ruhig dem Ergebnis der weiteren Untersuchung überlassen. Der Einfluß des Dissonanzphänomens läßt sich von einem etwaigen, durch andere Ursachen bedingten Aufhören der Kohärenz leicht dadurch aussondern, daß man den Begriff der Monochromasie der Strahlung hinreichend eng begrenzt. Denken wir uns durch einen Spektral-

[1]) Nach einem in der Sitzung des Gauvereins „Hessengau" der D. Phys. Ges. am 23. Januar 1926 in Marburg gehaltenen Vortrag. Nach Niederschrift erschienen zwei für das Kohärenzproblem wichtige Untersuchungen von E. Rupp und J. Palacios [Ann. d. Phys. (4) **79**, 1 bzw. 55, 1926]. Ein näheres Eingehen auf diese Arbeiten sowie ebenfalls auf die früheren von G. Mie und W. Wien habe ich unterlassen, weil, wie der obenstehende Titel der vorliegenden Mitteilung besagt, das Kohärenzproblem hier von ganz anderer Grundlage aus zu behandeln versucht ist.

apparat einen so kleinen Bereich $\Delta\lambda$ von Wellenlängen ausgesondert, daß auch bei den größten Gangunterschieden, die jedesmal bei einem Interferenzversuch gerade in Frage kommen, die innerhalb $\Delta\lambda$ liegenden Lichtarten noch keine irgendwie mit Hilfe unserer Beobachtungsinstrumente feststellbare Dissonanzwirkung erkennen lassen, so wollen wir eine solche Strahlung als monochromatisch in bezug auf die Wegdifferenz Γ bezeichnen. Ihr Bereich ist

$$\Delta\lambda < \frac{\lambda^2}{\Gamma}. \tag{1}$$

Wir können dann jederzeit das Dissonanzphänomen der nichtmonochromatischen Strahlung durch einfache Integration über den Bereich

$$\lambda_2 - \lambda_1 > \Delta\lambda$$

aus den für die durch (1) definierte monochromatische Strahlung sich ergebenden Verhältnissen gewinnen. Zwar ist so der Begriff der monochromatischen Strahlung zunächst nur relativ definiert, nämlich in bezug auf die Versuchsbedingung Γ; aber wir haben dafür den Vorteil, keinen Schwierigkeiten energetischer Art zu begegnen, solange Γ endlich bleibt.

Wie der Titel der Untersuchung besagt, soll das Kohärenzproblem auf der Grundlage des Prinzips der ungestörten Superposition von Schwingungen entwickelt werden. Damit ist der Gültigkeitsbereich der folgenden Ausführungen zugleich festgelegt wie abgegrenzt: Er deckt sich vollständig mit dem Gültigkeitsbereich der Linearität der Maxwellschen Grundgleichungen.

In einer Ebene seien gegeben ν Ausgangsstellen von Lichtschwingungen, wobei es dahingestellt bleiben mag, ob es sich um primäre (selbstleuchtende) oder sekundäre (nichtselbstleuchtende) Erregungszentren handelt. In einem beliebigen Punkte dieser Ebene befinde sich der Nullpunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems, dessen ζ-Achse senkrecht steht auf der Ebene der Erregungszentren. Besitzen die ν Erregungszentren nicht die Fähigkeit, dauernd beobachtbare Interferenzen zu erzeugen, so sei die resultierende Helligkeit in einem Punkte $\Pi(\xi, \eta, \zeta)$ gleich H_{ink}. Besitzen aber einige oder alle Erregungszentren die Fähigkeit, miteinander dauernd beobachtbare Interferenzen zu erzeugen, so ist die Helligkeit in $\Pi(\xi, \eta, \zeta)$

$$H = H_{\text{ink}} + \Delta H, \tag{2}$$

worin ΔH eine positive oder negative Größe sein kann und eine Funktion von ξ, η, ζ ist. Greifen wir in einer Ebene $\zeta = \text{const}$, welche hinreichend weit von der Ebene der Erregungszentren absteht, zwei

solche Stellen heraus, für welche H extreme Werte annimmt, so kennzeichnet

$$\frac{H_{max} - H_{min}}{H_{max} + H_{min}} = \frac{(\Delta H)_{max} - (\Delta H)_{min}}{2 H_{ink} + (\Delta H)_{max} + (\Delta H)_{min}} = K_v \qquad (3)$$

die Deutlichkeit der beobachtbaren Interferenzen: K_v ist ein Maß für den Kohärenzgrad bzw. für den Konsonanzgrad des Komplexes der v Erregungszentren. Bei vollkommener Interferenzfähigkeit ist $(\Delta H)_{max} = (v-1) H_{ink}$ und $(\Delta H)_{min} = -H_{ink}$, woraus folgt $K_v = 1$; bei vollkommener Unfähigkeit, beobachtbare Interferenzen zu erzeugen, ist $\Delta H = 0$, also $K_v = 0$.

Der nach einer beliebigen Richtung genommenen Komponente des Schwingungsvorganges wird in der Theorie der Interferenzerscheinungen gewöhnlich ein Ansatz von der Form

$$\varphi = A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} - \delta \right) \qquad (4)$$

zugeordnet, wobei A und δ als Konstante angesehen werden. Superponiert man zwei solcher einfach harmonischer Schwingungen von gleicher Schwingungsdauer, so wird die Amplitude der resultierenden Schwingung ebenfalls eine Konstante, d. h. es müßten dauernd beobachtbare Interferenzen entstehen.

In Wirklichkeit trifft das aber nur für kohärente Schwingungen zu. Um für inkohärente Schwingungen zu einem mit der Erfahrung übereinstimmenden Ergebnis der Rechnung zu gelangen, muß man bei Zugrundelegung des Ansatzes (4) die Anwendung des Superpositionsverfahrens für solche Schwingungen verbieten und vorschreiben, die Einzelintensitäten zu addieren. Hierdurch werden zugleich die Unzulänglichkeiten, die in dem Ansatz (4) enthalten sind, gekennzeichnet.

Um die beim Zusammenwirken von inkohärenten Schwingungen auftretenden Intensitätsverhältnisse durch einfache Superposition der Schwingungen zu erklären, braucht man nur an Stelle von (4) den allgemeineren Ansatz

$$\varphi = A_{t - \frac{r}{c}} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} - \delta_{t - \frac{r}{c}} \right) \qquad (5)$$

der Betrachtung zugrunde zu legen, wo Amplitude A und Phasengröße $2\pi\delta$ als regellose Funktionen der Zeit angesehen werden. Ganz abgesehen von den Schwierigkeiten, die sich dann aber für die Erklärung der Erscheinungen bei kohärenten Schwingungen ergeben, kann man auch gegen die Benutzung eines solchen Ansatzes grundsätzlich folgender-

maßen argumentieren: Jede Schwingung (5) mit zeitlich variabler Amplitude und Phasengröße läßt sich durch Entwicklung in eine Fourierreihe als ein Spektrum von Schwingungen darstellen; greift man aus diesem Spektrum eine einzelne Schwingung heraus, so hat man wieder den Ansatz von genau der Form (4) mit konstantem A und δ; d. h. wir sind genau so weit wie zuvor. Aus diesem Kreise gibt es nur einen Ausweg, nämlich durch den Schluß: es ist grundsätzlich unmöglich, einem monochromatischen Strahlungsvorgang einen einfach harmonischen Schwingungsvorgang im Sinne eines Gliedes einer Fourierreihe zuzuordnen; wenn aber andererseits unsere Apparaturen die Eigenschaft haben, Schwingungsvorgänge mit variabler Amplitude als Spektren darzustellen, ganz entsprechend einer Fourierentwicklung, so ist es uns mit diesen Apparaten a priori unmöglich, eine monochromatische Strahlung als solche von nur einer Frequenz festzustellen.

Die Forderung, das Kohärenzproblem mit der Allgemeingültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition in Einklang zu bringen, führt uns also vollständig zu den gleichen Anschauungen, welche, von ganz anderer Basis ausgehend, M. Planck[1]) hinsichtlich des Wesens der monochromatischen Strahlung entwickelt hat. Wir müssen demnach davon absehen, einen einfachen harmonischen Schwingungsvorgang im Sinne eines Gliedes einer Fourierentwicklung als Elementarvorgang der Anwendung des Prinzips der ungestörten Superposition zugrunde zu legen, sondern der Elementarvorgang muß von vornherein so gewählt werden, daß er einer endlichen Spektralbreite $\Delta\lambda$ Rechnung trägt. Für $\Delta\lambda$ gilt dann die Bedingung (1).

Der Schwingungsvorgang, welcher einer solchen Breite $\Delta\lambda$ entspricht, läßt sich, in bezug auf eine Komponente betrachtet, darstellen durch eine cos-Schwingung der Schwingungsdauer T mit zeitlich variabler Amplitude und Phasengröße, also durch den Ansatz (5), wenn wir uns dann unter $A_{t-\frac{r}{c}}$ und $\delta_{t-\frac{r}{c}}$ eine bestimmte, durch $\Delta\lambda$ gegebene Abhängigkeit von der Zeit vorstellen. Setzen wir aber diese durch $\Delta\lambda$ definierte monochromatische Strahlung als unpolarisiert voraus, so werden zufolge der raschen Veränderlichkeit des Schwingungscharakters $A_{t-\frac{r}{c}}$ und $\delta_{t-\frac{r}{c}}$ viel allgemeinere, vorerst gar nicht anzugebende Funktionen der Zeit, d. h. die nach einer Richtung genommene Komponente des Schwingungsvorgangs für monochromatisches unpolarisiertes Licht

[1]) M. Planck, Ann. d. Phys. (4) 7, 396—398, 1902.

wird dargestellt durch genau den Ansatz (5), wo jetzt auch A und δ irgendwelche Funktionen der Zeit sind. Das Prinzip der Superposition fordert dann für die Resultierende von ν Schwingungen, gleichgültig, ob diese demselben Erregungszentrum entstammen oder nicht:

$$\Phi = \sum_{\nu} A_{\nu}{}_{t-\frac{r_\nu}{c}} \cos 2\pi\left(\frac{t}{T_\nu} - \frac{r_\nu}{\lambda_\nu} - \delta_{\nu}{}_{t-\frac{r_\nu}{c}}\right). \tag{6}$$

Entsprechen nun sämtliche ν Schwingungen monochromatischer Strahlung derselben Art, d. h. gleicher Spaltbreite $\Delta\lambda$ und gleicher Intensitätsverteilung innerhalb derselben, so daß jeder der ν Schwingungen dieselbe Größe T und λ zugeordnet werden kann, so ist die beobachtbare Helligkeit

$$H_{\Delta\lambda} \sim \overset{t_1 \quad t_2}{\mathfrak{A}^2} . \Delta\lambda, \tag{7}$$

wo $\mathfrak{A}$ die Amplitude der resultierenden Schwingung und $\overset{t_1 t_2}{\mathfrak{A}^2}$ einen Mittelwert über die Zeit der Beobachtung bedeutet. Ferner ist dann, wie bekannt,

$$\mathfrak{A}^2 = \left\{\sum_{\nu} A_{\nu}{}_{t-\frac{r_\nu}{c}} \cos 2\pi\left(\frac{r_\nu}{\lambda} + \delta_{\nu}{}_{t-\frac{r_\nu}{c}}\right)\right\}^2 + \left\{\sum_{\nu} A_{\nu}{}_{t-\frac{r_\nu}{c}} \sin 2\pi\left(\frac{r_\nu}{\lambda} + \delta_{\nu}{}_{t-\frac{r_\nu}{c}}\right)\right\}^2. \tag{8}$$

Um dem Ausdruck für H in (7) eine mit Gleichung (2) konforme Gestalt zu geben, bringen wir (8) mit Hilfe elementarer Umformungen auf folgende Form:

$$\mathfrak{A}^2 = \sum_{\nu}\left(A_{\nu}{}_{t-\frac{r_\nu}{c}}\right)^2 + 2\sum_{p,q}^{\nu} A_p{}_{t-\frac{r_\nu}{c}} A_q{}_{t-\frac{r_\nu}{c}} \cos 2\pi\left(\frac{r_p - r_q}{\lambda} + \delta_p{}_{t-\frac{r_\nu}{c}} - \delta_q{}_{t-\frac{r_\nu}{c}}\right), \tag{9}$$

wo in der zweiten Summe p und q zwei beliebige der ν Schwingungen bedeuten und die Summation über alle möglichen Kombinationen je zweier Schwingungen innerhalb der Gesamtzahl ν zu erstrecken ist. Denken wir uns (9) in (7) eingesetzt, so ergibt der zeitliche Mittelwert der mit $\Delta\lambda$ multiplizierten ersten Summe diejenige Helligkeit, welche gelten würde, wenn sämtliche superponierte Schwingungen untereinander völlig inkohärent wären (H_{ink} gemäß (2)); der zeitliche Mittelwert der mit $\Delta\lambda$ multiplizierten zweiten Summe trägt dann der Modifikation der Helligkeit durch Kohärenz Rechnung (ΔH gemäß (2)). Es definiert also der zeitliche Mittelwert der zweiten Summe in seinen auf variable ξ

und η bezogenen Maximal- und Minimalwerten gemäß (3) den Kohärenzgrad der ν Schwingungen.

Wäre nun der Veränderlichkeit des Schwingungscharakters im unpolarisierten Lichte nicht im mindesten eine Beschränkung auferlegt, so würde die zweite Summe in (9), als Mittelwert über die Zeit der Beobachtung genommen, wegen der gänzlichen Regellosigkeit von $\delta_p - \delta_q$ immer verschwinden, d. h. es wäre ΔH in (2) gleich Null und somit nach (3) auch $K_\nu = 0$. Damit also Kohärenz überhaupt möglich ist, muß auch im vollkommen unpolarisierten Licht die Veränderlichkeit des Schwingungscharakters einer gewissen Beschränkung unterliegen. Wesentlich ist, daß sich diese Notwendigkeit zu allererst ergibt mit Bezug auf die Veränderlichkeit der Phasengrößen. Aber auch die Amplitudenveränderlichkeit bleibt nicht ganz beliebig: Nehmen wir an, daß in (9) $\delta_p - \delta_q$ eine zeitlang konstant sei, so wird zwar jedem der in der zweiten Summe enthaltenen Glieder während dieser ganzen Zeit ein bestimmtes, durch

$$\cos 2\pi\left(\frac{r_p - r_q}{\lambda} + \delta_p - \delta_q\right)$$

gegebenes Vorzeichen zukommen, auch wenn A_p und A_q ganz beliebige Funktionen der Zeit sind, da A_p und A_q immer positive Größen sind; aber der Gesamtwert der zweiten Summe wird während dieser Zeit nur dann das gleiche Vorzeichen behalten, d. h. im Sinne der Erzeugung einer Interferenzerscheinung wirken, wenn die Veränderlichkeit der Amplituden während der genannten Zeit eine relativ kleine bleibt. Beachten wir nun, daß in (9) die Größen A und δ nach einer beliebigen Richtung genommene Komponenten darstellen. Die Veränderlichkeit einer Komponente wird aber durch zwei Ursachen bedingt: Durch die Änderung des Polarisationszustandes und durch die Dämpfung der Schwingung. Die Veränderung des Polarisationszustandes in der Schwingung erzeugt eine gleichzeitige Veränderung von A und δ in der Komponente; die Dämpfung erzeugt im wesentlichen nur eine Veränderung von A. Wir können jetzt den oben unterstrichenen Satz noch viel präziser aussprechen:

Damit Kohärenz überhaupt möglich ist, muß auch im vollkommen unpolarisierten Lichte die Veränderung des Polarisationszustandes einer gewissen Beschränkung unterliegen; und damit Kohärenz bis zu einer gewissen Größenordnung von Gangunterschieden möglich ist, muß die

Dämpfung der Schwingungen einer entsprechenden Beschränkung unterliegen.

In der Atomtheorie von N. Bohr wird die Frequenz des ausgestrahlten Lichtes zu den Bahnübergängen des Elektrons in Beziehung gebracht. Wir wollen jetzt analog die Veränderungen des Polarisationszustandes auf den Bahnwechsel beziehen: Mit Ablauf der Zeit $\mathfrak{T}$ (Verweilzeit) ändert sich jedesmal der Polarisationszustand völlig regellos. Wir haben also für die nach einer beliebigen Richtung genommene Komponente des Schwingungsvorganges wieder den allgemeinen Ansatz (5), wo A und δ ganz regellose Funktionen der Zeit

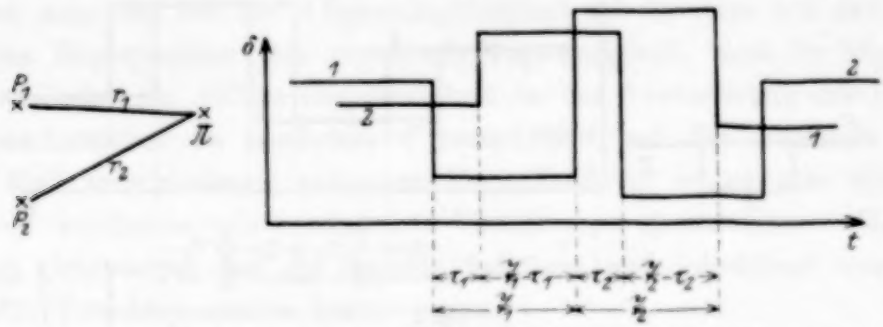


Fig. 1.
Verknüpfung der Phasenkonstanten $2\pi\delta$ in gleichgerichteten Komponenten zweier Schwingungen verschiedenen Ursprungs.

sind, jetzt aber mit der Beschränkung, daß δ eine Zeit $\mathfrak{T}$ hindurch konstant innegehalten wird, wobei wir zunächst annehmen, daß A sich innerhalb einer solchen Zeit $\mathfrak{T}$ nicht nennenswert ändert.

Wir betrachten zwei voneinander unabhängige Erregungszentren P_1 und P_2 (Fig. 1) und die zugehörigen Schwingungen in einem Punkte Π. Die nach derselben Richtung genommenen Komponenten der Schwingungen werden hinsichtlich ihrer Phasenkonstanten etwa den in der Figur dargestellten Gang aufweisen: Während der Zeit τ_1 sind die Phasengrößen $2\pi\delta$ in beiden Schwingungen konstant; die Schwingungen sind also innerhalb dieser Zeit τ_1 vollständig kohärent. Das gleiche gilt für jedes der darauffolgenden Zeitintervalle $\mathfrak{T}_1-\tau_1$, τ_2, $\mathfrak{T}_2-\tau_2$ usw., aber jedesmal in anderer Amplituden- und Phasenverknüpfung. Es entstehen also wohl Interferenzen von gewisser zeitlicher Dauer; aber diese Dauer ist jedesmal auf die Zeitintervalle τ bzw. $\mathfrak{T}-\tau$ beschränkt. Mit Ablauf dieser Zeitintervalle wechseln die Interferenzen jedesmal ihren Charakter. Sind nun diese Intervalle sehr kurz gegen die kürzeste in Frage kommende Beobachtungsdauer, so nehmen wir immer nur einen Mittelwert des Interferenzergebnisses über sehr viele solcher Intervalle

wahr, und da nun im Verlauf einer solchen Beobachtungsdauer die Amplituden- wie auch die Phasenverknüpfungen sehr oft und völlig regellos wechseln, spricht unser Auge diesem Lichte gänzlich inkohärente Eigenschaften zu.

Wir betrachten jetzt zwei einem und demselben Erregungzentrum entstammende Schwingungen, die nach Durchlaufen verschiedener Weglängen in Π zur Superposition gebracht werden (Fig. 2). Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß beide Schwingungen gleiche Intensität besitzen. Auch hier besteht innerhalb der einzelnen Zeitintervalle τ bzw. $\mathfrak{T} - \tau$ vollständige Kohärenz. Aber darüber hinaus sind die

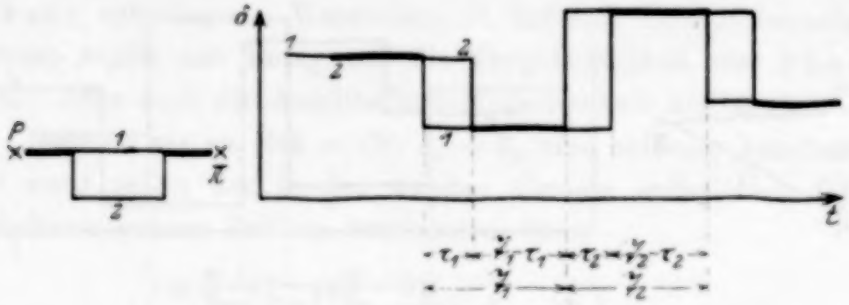


Fig. 2.
Verknüpfung der Phasenkonstanten $2\pi\delta$ in gleichgerichteten Komponenten zweier Schwingungen gleichen Ursprungs.

beiden Schwingungen auch inbezug auf alle sich wiederholenden Zeitintervalle $\mathfrak{T} - \tau$ zusammengenommen vollständig kohärent; denn für alle Zeitintervalle $\mathfrak{T} - \tau$ ist die Phasenverknüpfung die gleiche. Betrachten wir nun eine beliebig lange Zeit $x\,\tau + x(\mathfrak{T} - \tau)$, so besteht im Anteil $x(\mathfrak{T} - \tau)$ vollständige Kohärenz; zwar ebenso innerhalb jedes einzelnen Zeitintervalles τ für sich genommen, aber dem Gesamtanteil $x\,\tau$ ist Inkohärenz zuzuordnen. Je größer $\frac{\mathfrak{T} - \tau}{\mathfrak{T}}$ ist, um so mehr überwiegen die Kohärenzeigenschaften im Endeffekt. Die Größe $\frac{\mathfrak{T} - \tau}{\mathfrak{T}}$ mißt also ebenfalls den Kohärenzgrad. Nun kann man aber schreiben:

$$K_3 = \frac{\mathfrak{T} - \tau}{\mathfrak{T}} = 1 - \frac{\tau}{\mathfrak{T}} = 1 - \frac{\tau}{T} : \frac{\mathfrak{T}}{T}.$$

Auch für zwei Schwingungen, die demselben Erregungszentrum entstammen, besteht somit niemals in aller Strenge vollständige Kohärenz; selbst bei verschwindendem Einfluß der Dämpfung ist der Grad 1 der totalen Kohärenz stets vermindert um das Verhältnis aus der Zahl $\frac{\tau}{T}$ derjenigen Schwingungen, die in jener Zeit $\tau = \frac{\Gamma}{c}$ im Äther erfolgen, um

welche die eine Schwingung später im Aufpunkt ankommt als die andere, zu der Zahl $\frac{\mathfrak{T}}{T}$ jener Schwingungen, welche während der Verweilzeit im Äther erfolgen.

Zwei Schwingungen, die demselben Erregungszentrum entstammen, ergeben in bezug auf eine gegen $\mathfrak{T}$ lange Beobachtungsdauer den Kohärenzgrad Null, wenn $\tau = \mathfrak{T}$ ist; d. h. die maximale Kohärenzlänge monochromatischer Strahlung ist gleich dem in der Verweilzeit zurückgelegten Lichtweg:

$$\Gamma_0 = c\mathfrak{T}. \tag{10}$$

Wenn man die aus der Allgemeingültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition sich ergebende Notwendigkeit, auch für unpolarisiertes Licht die völlige Regellosigkeit in der Veränderung des Polarisationscharakters zu beschränken, zurückführt auf das Bestehen einer von Null verschiedenen, endlichen Verweilzeit, so ist es also möglich, sowohl kohärente wie inkohärente Verhältnisse darzustellen. Man erkennt gleichzeitig, daß die Begriffe kohärent und inkohärent nur graduelle Verschiedenheiten kennzeichnen.

Ist so, wie wir gesehen haben, das Bestehen einer von Null verschiedenen Verweilzeit zwar Vorbedingung für die Möglichkeit von Kohärenzeigenschaften des Lichtes, so wird darüber hinaus das Maß, bis zu welchem auch für monochromatisches Licht die wirkliche Kohärenzlänge jeweils der durch (10) gegebenen maximalen nahekommen kann, durch den Grad der Dämpfung der Schwingungen bestimmt. Verstehen wir unter der Abklingungszeit diejenige Zeit, innerhalb deren die Amplitude auf den e-ten Teil ihres Anfangswertes herabsinkt, so wird für eine durch (1) definierte monochromatische Strahlung diejenige Wegdifferenz, bis zu welcher Interferenzen beobachtbar sind, sicher durch den in der Verweilzeit zurückgelegten Lichtweg bestimmt sein, wenn die Abklingungszeit wesentlich größer als die Verweilzeit ist. Aber auch noch, falls die Abklingungszeit die Größenordnung der Verweilzeit hätte, wäre die Verweilzeit das Maßgebliche für ein vollständiges Aufhören der Interferenzen; denn mit Ablauf einer Verweilzeit tritt eine vollständige Veränderung sowohl von A wie auch, was wir als besonders wesentlich erkannt haben, von δ ein, während innerhalb der Abklingungszeit sich praktisch nur eine gesetzmäßige, kontinuierliche Veränderung von A vollzieht. Erst wenn die Dämpfung der Schwingung so stark wäre, daß die Amplitude noch vor Ablauf der Verweilzeit auf einen sehr kleinen Bruchteil ihres Anfangswertes herabgesunken wäre, ließe sich das voll-

ständige Aufhören von Interferenzen mit wachsendem Gangunterschied unter Voraussetzung einer nach (1) definierten monochromatischen Strahlung auf den Einfluß der Abklingungszeit zurückführen. Daß wir wirklich mit einer so starken Dämpfung zu rechnen hätten, dafür besitzen wir keinerlei Anhaltspunkte. Die elektromagnetische Theorie ergibt für die Abklingungszeit einer freien Schwingung einen Wert von gleicher Größenordnung, wie wir sie auch der Verweilzeit zuordnen. Dabei ist noch gar nicht entschieden, ob wir es bei den Strahlungsvorgängen wirklich mit freien Schwingungen im Äther, oder nicht vielmehr, wenigstens unter den häufigsten Versuchsbedingungen, mit erzwungenen Schwingungen zu tun haben. In diesem Falle würde die Abklingungszeit überhaupt keine Rolle für das Kohärenzproblem spielen.

Damit erscheint die prinzipielle Bedeutung des Begriffs „Verweilzeit" für das Kohärenzproblem genügend gekennzeichnet.

Wir haben nun vorerst noch etwas nachzuholen. Wir brachten die Beschränkung in der Veränderlichkeit des Polarisationszustands von vornherein in Beziehung zur Verweilzeit. Man könnte auch daran denken, dem Schwingungsvorgang im unpolarisierten Lichte die Bahnbewegung eines Elektrons in einer nicht entarteten Keplerbewegung gemäß bekannten Vorstellungen korrespondieren zu lassen, denen gemäß die große Achse der Umlaufellipse eine Drehbewegung mit einer konstanten mittleren Winkelgeschwindigkeit ausführt. Die nach einer beliebigen Richtung genommene Komponente eines solchen Schwingungsvorgangs läßt sich dann darstellen durch

$$\varphi = a \cos 2\pi\left(\frac{t}{\Theta} - \frac{r}{c\Theta} - \vartheta\right) \cos 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} - \delta\right), \qquad (11)$$

worin T die Umlaufsdauer innerhalb einer Ellipse, Θ die Umlaufsdauer der ganzen Bewegung ist; a, ϑ und δ sind zufolge der ellipsenförmigen Bahnen noch Funktionen der Zeit. Wir nehmen aber vorerst vereinfachend an, a, ϑ und δ wären konstant. Für zwei Schwingungen gleicher Schwingungsdauer T ist dann gemäß (9):

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{J}^2 = {} & a_1^2 \cos^2 2\pi\left(\frac{t}{\Theta_1} - \frac{r_1}{c\Theta_1} - \vartheta_1\right) + a_2^2 \cos^2 2\pi\left(\frac{t}{\Theta_2} - \frac{r_2}{c\Theta_2} - \vartheta_2\right) \\ & + 2 a_1 a_2 \cos 2\pi\left(\frac{t}{\Theta_1} - \frac{r_1}{c\Theta_1} - \vartheta_1\right) \cos 2\pi\left(\frac{t}{\Theta_2} - \frac{r_2}{c\Theta_2} - \vartheta_2\right) \\ & \cos 2\pi\left(\frac{r_1 - r_2}{\lambda} + \delta_1 - \delta_2\right)\end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

Für die beiden ersten Glieder läßt sich der Mittelwert über die Beob-

achtungsdauer sofort angeben: $\frac{a_1^2 + a_2^2}{2}$. Das dritte Glied läßt sich zunächst auf folgende Form bringen:

$$a_1 a_2 (\cos 2\pi\alpha + \cos 2\pi\beta) \cos 2\pi\left(\frac{r_1 - r_2}{\lambda} + \delta_1 - \delta_2\right),$$

worin

$$\alpha = t\left(\frac{1}{\Theta_1} + \frac{1}{\Theta_2}\right) - \frac{1}{c}\left(\frac{r_1}{\Theta_1} + \frac{r_2}{\Theta_2}\right) - (\vartheta_1 + \vartheta_2)$$

$$\beta = t\left(\frac{1}{\Theta_1} - \frac{1}{\Theta_2}\right) - \frac{1}{c}\left(\frac{r_1}{\Theta_1} - \frac{r_2}{\Theta_2}\right) - (\vartheta_1 - \vartheta_2)$$

ist. Da aber die Umlaufsdauer Θ eine sehr kleine Zeit ist, $\frac{1}{\Theta_1} + \frac{1}{\Theta_2}$ also numerisch sehr groß ist, wird der Mittelwert von $\cos 2\pi\alpha$ über die Zeit der Beobachtung Null, so daß sich der Mittelwert des dritten Gliedes in (12) reduziert auf

$$\overline{a_1 a_2 \cos 2\pi\beta \cos 2\pi\left(\frac{r_1 - r_2}{\lambda} + \delta_1 - \delta_2\right)}^{t_1 \quad t_2}. \qquad (12a)$$

Entstammen nun beide Schwingungen demselben Erregungszentrum und demselben Erregungsvorgang, so ist $\Theta_1 = \Theta_2$; ferner, wenn die beiden Schwingungen zwar verschiedene Wege, aber unter sonst gleichen Bedingungen durchlaufen haben, $\vartheta_1 = \vartheta_2$ und $\delta_1 = \delta_2$; also wird auch β gänzlich unabhängig von t, und wir erhalten an Stelle von (12a):

$$a_1 a_2 \cos 2\pi \frac{r_1 - r_2}{c\Theta} \cos 2\pi \frac{r_1 - r_2}{\lambda}.$$

Die resultierende Helligkeit ist, wenn wir $r_1 - r_2 = \Gamma$ setzen:

$$H_{\Delta\lambda} = \Delta\lambda \left\{\frac{a_1^2 + a_2^2}{2} + a_1 a_2 \cos 2\pi \frac{\Gamma}{c\Theta} \cos 2\pi \frac{\Gamma}{\lambda}\right\}.$$

Da nun weiter $\lambda \ll c\Theta$ ist, also $\cos 2\pi \frac{\Gamma}{\lambda}$ die Periodizität der Interferenzerscheinung in einer Beobachtungsebene $\xi = \text{const}$ darstellt, so wird dort

$$(\Delta H)_{\max} - (\Delta H)_{\min} = \left| 2 a_1 a_2 \cos 2\pi \frac{\Gamma}{c\Theta} \right|$$

und der Kohärenzgrad der beiden Schwingungen ergibt sich zu

$$K_2 = \frac{2 a_1 a_2}{a_1^2 + a_2^2} \left| \cos 2\pi \frac{\Gamma}{c\Theta} \right|. \qquad (13)$$

Der Kohärenzgrad wäre also periodisch in bezug auf die Wegdifferenz Γ. Beim Dissonanzphänomen tritt auch Periodizität der Interferenzen in bezug auf Γ auf; den Einfluß der Dissonanz haben wir aber durch Fest-

setzung des Bereichs $\Delta\lambda$ ausgeschlossen. Eine über das Dissonanzphänomen hinausgehende Periodizität der Interferenzen mit Γ ist bisher nicht beobachtet. Ganz deutlich folgt aber die Unmöglichkeit des Ansatzes (11), wenn wir die Größe Θ korrespondenzmäßig den Vorstellungen über die Elektronenbewegung in nicht entarteten Keplerbahnen berechnen. Es ergibt sich dann, daß die Wegdifferenz Γ, bei der zum ersten Male die Interferenzen verschwinden müßten, so klein ist, daß eine so rasche Periodizität des Interferenzphänomens sich unmöglich der Beobachtung hätte entziehen können[1]). Die Möglichkeit, den Schwingungsvorgang im unpolarisierten Lichte korrespondenzmäßig in Beziehung zu setzen zu der Art der Bahnbewegung des Elektrons, steht also mit den Erfahrungstatsachen über die Kohärenzeigenschaften des Lichtes im Widerspruch; und wenn wir im Ansatz (11) die Größen a, ϑ und δ als Funktionen der Zeit ansehen, wird dieser Schluß nur noch zwingender.

Da bei der durch (10) gegebenen Grenze Γ_0 die Interferenzen unter allen Umständen verschwinden, so sind über diese Grenze hinaus monochromatisches und beliebig nichtmonochromatisches Licht hinsichtlich ihrer Interferenzfähigkeit gänzlich ununterscheidbar. Bedeutet nun ν die Anzahl der superponierten Schwingungen, Γ die Wegdifferenz je zweier aufeinanderfolgender, so daß $\frac{\Gamma}{\lambda}$ die Ordnungszahl der Interferenzen ist, so hat

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \nu\frac{\Gamma}{\lambda}$$

[1]) Bedeutet $\Delta\omega$ die Winkeländerung des Perihels während der Zeit T, so ist

$$\Theta = \frac{2\pi}{\Delta\omega}T.$$

Nun ist (vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, S. 412 und 415, mit der dort gewählten Bezeichnungsweise):

$$\Delta\omega = 2\pi\frac{1-\gamma}{\gamma} \quad \text{und} \quad 1-\gamma = \frac{2e^2E^2\pi^2}{k^2c^2h^2}.$$

Da γ sehr wenig von 1 verschieden ist, so folgt:

$$\Delta\omega = \frac{4\pi^3e^2E^2}{k^2c^2h^2}$$

und damit

$$\Theta = k^2\frac{T}{2\pi^2}\left(\frac{ch}{eE}\right)^2.$$

Nach unserer Gleichung (13) wird der Kohärenzgrad Null, wenn $\Gamma = (2n+1)\frac{c\Theta}{4}$ ist. Die Interfenzen müßten also zum ersten Male verschwinden für

$$\Gamma = \frac{c\Theta}{4} = k^2\frac{T}{8\pi^2}\left(\frac{ch}{eE}\right)^2 = \left(\frac{k}{z}\right)^2 9{,}5\,.\,10^3\,\lambda,$$

wo z die Ordnungszahl des emittierenden Elements im periodischen System bedeutet.

die Bedeutung des Auflösungsvermögens der mit dem Interferenzphänomen verknüpften spektralen Zerlegung des Lichtes. Setzen wir darin für Γ den Grenzfall Γ_0 verschwindender Interferenzen, so ergibt sich als die oberste erreichbare Grenze für das Auflösungsvermögen von Spektralapparaten:

$$\left[\frac{\lambda}{\Delta\lambda}\right]_{\max} < \nu \frac{\mathfrak{T}}{T}. \tag{14}$$

Die Endlichkeit dieser Grenze steht in Übereinstimmung mit den Forderungen der Thermodynamik.

Schließlich können wir jetzt auch den Begriff der Monochromasie noch allgemeiner fassen als bisher gemäß (1); denn es hat offenbar keinen Zweck, den Bereich der monochromatischen Strahlung noch enger abzugrenzen, als schon der Forderung entspricht, daß Dissonanz innerhalb aller Wegdifferenzen 0 bis Γ_0 unmerklich bleibt. Hieraus ergibt sich als Bereich der unter allen Umständen streng monochromatisch anzusehenden Strahlung

$$0 < [\Delta\lambda] \leqslant \frac{\lambda^2}{c\mathfrak{T}}, \tag{15}$$

worin wir für $\frac{\lambda^2}{c\mathfrak{T}}$ auch $\lambda\frac{T}{\mathfrak{T}}$ schreiben können.

Von dem Polarisationszustand dieser natürlichen monochromatischen Strahlung haben wir uns jetzt folgendes Bild zu machen: Während der Zeit $\mathfrak{T}$ herrscht ein konstanter, im übrigen weiter nicht angebbarer Polarisationszustand, nach Ablauf dieser Zeit $\mathfrak{T}$ ein anderer usw. Der elementare Polarisationszustand wäre nur feststellbar, wenn es möglich wäre, die Beobachtungsdauer auf mindestens die Zeit $\mathfrak{T}$ zu verkürzen. Die nach einer beliebigen Richtung genommene Komponente des Schwingungsvorgangs für natürliches monochromatisches Licht haben wir uns, wenn wir den Schwingungsvorgang als erzwungenen auffassen oder innerhalb der Zeit $\mathfrak{T}$ von der Dämpfung absehen, wie in Fig. 3 dargestellt, vorzustellen: Nach

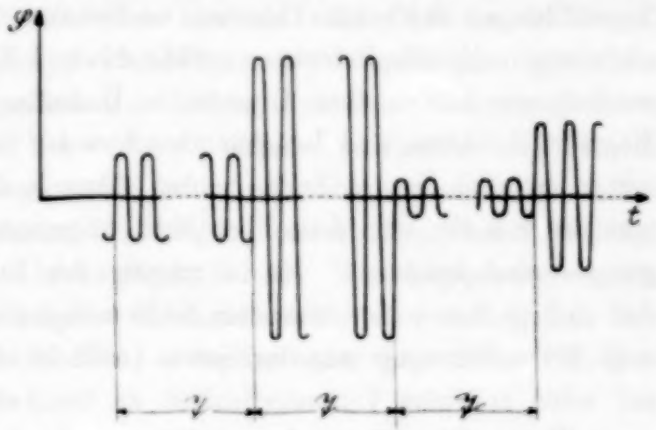


Fig. 3.
Komponente einer natürlichen monochromatischen Schwingung (ohne Berücksichtigung der Dämpfung).

Ablauf im Mittel gleicher Zeitintervalle $\mathfrak{T}$ ändern Amplitude und Phasengröße regellos ihren Wert. Ob diese Änderung gänzlich unstetig erfolgt oder nach Maßgabe eines sehr raschen Übergangs, ist belangslos, wenn nur die Zeit des Übergangs sehr klein gegen $\mathfrak{T}$ ist. Die Beantwortung der Frage, ob wir das schließliche Aufhören jeglicher Interferenzfähigkeit bei der Wegdifferenz $\Gamma_0 = c\mathfrak{T}$ letzten Endes nicht auch auffassen können als das Dissonanzphänomen desjenigen Spektrums, welches dem in Fig. 3 dargestellten Schwingungsvorgang zufolge einer Fourierentwicklung entsprechen würde, empfiehlt es sich vorerst noch zurückzustellen, weil sich diese Angelegenheit in einer späteren Mitteilung zwangläufig von selbst erledigen wird.

Zusammenfassung: Zur Darstellung des Kohärenzproblems bedurften wir im wesentlichen lediglich einer geeigneten Beschränkung der völligen Regellosigkeit des Polarisationszustands des vollkommen unpolarisierten Lichtes. Es war dies eine Forderung, welche sich daraus ergab, lediglich das Bestehen von Kohärenzeigenschaften in Einklang zu bringen mit der Allgemeingültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition, also schließlich eine schon auf dem Boden der klassischen Wellentheorie zu erhebende Forderung. Wenn es also eine Zeitlang so schien, als ob Schwierigkeiten bestünden, die Anschauungen über Kohärenz und Inkohärenz, wie sie auf dem Boden der klassischen Wellentheorie geformt wurden, in Einklang zu bringen mit den begrifflichen Vorstellungen der neuen Theorien, so konnten diese Schwierigkeiten nicht als eine prinzipielle Belastung gerade dieser Theorien angesehen werden, sondern sie hatten ihre Ursache in Unzulänglichkeiten, mit denen die Begriffe Kohärenz und Inkohärenz schon auf klassischem Boden behaftet waren, nämlich letztes Endes in den Mängeln des Postulats: Alle und nur die von ein und demselben Erregungszentrum ausgehenden Schwingungen sind kohärent. Es ist gerade der Vorzug der neuen Theorien, daß sich in ihnen der erkannten Notwendigkeit, den Polarisationszustand auch für vollkommen unpolarisiertes Licht in irgend einer Weise in bezug auf seine zeitliche Veränderlichkeit zu beschränken, die Verweilzeit als vorstellbarer Begriff zuordnen läßt.

Das Gesetz des Tiefempfangs in der Akustik und Elektroakustik.

Von **Walter Schottky** in Rostock.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 18. Februar 1926.)

Wenn man die Reziprozitätssätze der klassischen Schwingungslehre auf die Wechselwirkung zwischen einem zu untersuchenden Schallapparat A und einem Zustrahler B anwendet, gelingt es, bei passender Wahl von B, eine Beziehung herzustellen zwischen den Aufnahme- und Sendeeigenschaften von A allein, für die Richtung der auftreffenden Welle. Diese Beziehung, in ihren verschiedenen Formulierungen, zeigt das ständige Anwachsen des Aufnahmewirkungsgrades gegenüber dem Sendewirkungsgrad nach tieferen Frequenzen hin (Tiefempfangsgesetz). Auf rein akustische Probleme angewandt liefert dies Gesetz unter anderem die — bisher anscheinend noch nicht vorhandene — mathematische Theorie des Empfangstrichters (Hörrohrs); für (umkehrbare) elektroakustische Apparate ergibt sich ein fundamentaler Unterschied zwischen ihrer Mikrophon- und Lautsprecherwirkung. Zusammenstellung der Ergebnisse am Schluß. S. 733.

1. Bei verschiedenen Problemen der modernen Technik spielt die Frage des Sende- und Empfangswirkungsgrades akustischer oder elektrischer Gebilde eine dominierende Rolle. Ein Beispiel, das sich augenblicklich des allgemeinen Interesses erfreut, ist die Aufnahme und Reproduktion eines Klangbildes durch elektroakustische Schallempfänger (Mikrophone) und Schallsender (Lautsprecher). Hier handelt es sich darum, nicht nur einen einzelnen Ton, sondern eine vier bis acht Oktaven umfassende Tonskala möglichst gut und gleichmäßig zu übertragen; die Güte dieser Übertragung ist im wesentlichen bedingt durch den Wirkungsgrad des Aufnahmemikrophons und des Lautsprechers. Hierbei sind an die Absolutgröße des Wirkungsgrades bestimmte Anforderungen zu stellen, um eine genügend lautstarke Wiedergabe zu erhalten; noch wichtiger aber ist die Frequenzabhängigkeit des Wirkungsgrades, welche bewirkt, daß das aufgenommene Klangbild entweder naturgetreu oder mit mehr oder weniger hallendem, dumpfem oder gepreßtem Charakter wiedergegeben wird.

Besonders von amerikanischen Forschern ist der theoretischen und experimentellen Untersuchung dieser Fragen neuerdings große Aufmerksamkeit geschenkt und beträchtliche Arbeit gewidmet worden[1]). Ihre

[1]) Von deutschen Arbeiten sind außer den klassischen Forschungen von H. v. Helmholtz neuere Veröffentlichungen von W. Hahnemann und H. Hecht, sowie H. Lichte in den Jahrgängen 1916 bis 1920 der Phys. ZS. hervorzuheben, ferner stehen u. a. die Arbeiten von H. Riegger, Wiss. Veröff. Siem. Konz. **3**,

Untersuchungen beziehen sich teils auf die akustischen Bedingungen des Schallempfanges, teils auf die der Schallsendung, und in beiden Fällen ist es der Einfluß eines angesetzten Trichters („Hörrohr" oder „Sprachrohr"), der besonders häufig die Fragestellung bedingt.

Man sollte nun meinen, daß diese beiden Fragen wenigstens theoretisch keine getrennte Behandlung erforderten, da sie durch das 1859 von Helmholtz aufgestellte Reziprozitätstheorem miteinander verknüpft sind. Dieses lautet[1]):

„Wenn in einem mit Luft gefüllten Raum, der teils von endlich ausgedehnten festen Körpern begrenzt, teils unbegrenzt ist, im Punkte *a* Schallwellen erregt werden, so ist das Geschwindigkeitspotential derselben in einem zweiten Punkt *b* ebenso groß, als es in *a* sein würde, wenn nicht in *a*, sondern in *b* Wellen von derselben Intensität erregt würden."

In der Tat ist auch auf Grund dieses Theorems, das von Rayleigh noch verallgemeinert worden ist, gelegentlich die Wirkungsweise eines Lautsprechertrichters indirekt dadurch untersucht worden, daß man eine periodische Tonquelle vor den Trichter brachte und die von ihr hervorgerufenen Druckamplituden über einer am Grunde des Trichters angebrachten Membran durch Messung feststellte[2]). Warum aber, wenn diese Reziprozität besteht, geht bisher die Theorie der Aufnahme und Sendung — und nicht nur auf akustischem, sondern auch auf elektrodynamischem Gebiet — getrennte Wege? Kann man nicht einfach, wenn man den Sendewirkungsgrad eines Strahlers (für eine bestimmte Richtung) ermittelt hat, den Aufnahmewirkungsgrad (für eine aus derselben Richtung kommende Welle) dem Sendewirkungsgrad gleich setzen? Ohne Zweifel würde das eine wesentliche Reduktion der bisher auf diese Probleme verwendeten Gedankenarbeit bedeuten, da in den meisten Fällen der Sendewirkungsgrad leichter zu berechnen ist; umgekehrt könnte man in Fällen, wo die Absorptionswirkung leichter zu bestimmen ist (z. B. bei

---

[2], 67—100, 1925 und W. Schottky, Elektr. Nachr.-Techn. **2**, 157—175, 1925 zu dem Thema in Beziehung. Von englischen Arbeiten ist grundlegend die Theory of Sound von Sir Walter Rayleigh, London 1877. In Amerika sind Untersuchungen von Webster, Proc. Nat. Ac. of Sc. **5**, 163 und 275, 1919, G. W. Stewart, Phys. Rev. **16**, 313, 1920, C. R. Henna und J. Slepian, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **43**, 250—256, 1924, W. N. Martin und H. Fletcher, ebenda, S. 230, 1924, N. Goldsmith und J. P. Minton, Proc. Inst. Rad. Eng., 423—478, 1924, und V. A. Hoersch, Phys. Rev. **25**, 225—231, 1924, einige von denen, die in diesem Zusammenhang zu nennen sind.

[1]) Crelles Journ. **57**, 29, 1859; Ostwalds Klassiker Nr. 80, S. 35.

[2]) Versuch von Miller, berichtet von J. Slepian, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **43**, 1196, 1924.

einer ebenen Membran ohne Trichter), den Sendewirkungsgrad sofort angeben. Eine Bemerkung von Rayleigh, die sich gerade auf das Sprachrohrproblem bezieht[1]), scheint dazu aufzufordern:

„Als Beispiel für die Anwendbarkeit dieses (des Helmholtzschen) Theorems können wir den Fall eines Hör- oder Sprachrohres nehmen, das aus einer konischen Röhre besteht. Man sieht, daß die Wirksamkeit (efficiency) desselben die gleiche ist, ob nun ein in einem äußeren Punkte hervorgebrachter Schall an der Spitze des Kegels oder eine an der Spitze liegende Quelle von gleicher Stärke in dem äußeren Punkt beobachtet wird."

So richtig diese Bemerkung ist und so naheliegend nun der Schluß auf gleiche Sende- und Empfangswirksamkeit einer am Grunde des Trichters angebrachten Membran (mit irgend einem elektromechanischen Mechanismus) wäre, so ist dieser Schluß doch bisher nicht gezogen worden, und mit Recht. Denn, wie ich im folgenden aus dem Reziprozitätstheorem ableiten möchte, es besteht zwar eine enge Beziehung zwischen dem Sende- und Empfangswirkungsgrad (für eine bestimmte Richtung), aber diese beiden Wirkungsgrade sind für denselben Apparat nicht gleich, sondern unterscheiden sich (unter den praktisch überwiegend in Frage kommenden Voraussetzungen) durch ihre Frequenzabhängigkeit, und zwar bevorzugt der Aufnahmewirkungsgrad die tiefen Frequenzen in einem Verhältnis proportional dem Quadrat der Schallwellenlänge. (Gesetz des „Tiefempfangs" in energetischer Formulierung, § 8).

Dieses Gesetz gilt nicht nur für akustische Vorgänge, sondern für alle periodischen Strahlungsvorgänge, bei denen die Voraussetzungen des Reziprozitätstheorems ebenso wie in der Akustik erfüllt sind, also auch für elektrische Strahler, für Sende- und Empfangsantennen[2]). Und in der Tat begegnen wir hier einem Gesetz, dem Gesetz von Rüdenberg[3]), das als Spezialfall des Tiefempfangsgesetzes formuliert werden kann. Ebenso erweist sich, daß das bekannte Gesetz[4]) $\overline{E} = \lambda^2 \mathfrak{R}_s$, das

[1]) Theorie des Schalles (Deutsch von Fr. Neesen), Braunschweig 1879, Bd. II, § 294.

[2]) Die Bedingungen des Reziprozitätstheorems sind nicht mehr erfüllt, wenn magnetooptische Drehungen eine Rolle spielen. Vgl. E. V. Appleton, Electrician **94**, 398, 1925. Eine neue Untersuchung der Reziprozitätsfragen in der Elektrodynamik gibt A. Sommerfeld, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **26**, 93—100, 1925, Nr. 4. Dort auch weitere Literatur hierüber.

[3]) R. Rüdenberg, Der Empfang elektrischer Wellen in der drahtlosen Telegraphie, Ann. d. Phys. **25**, 465, 1908.

[4]) M. Planck, Ann. d. Phys. **1**, 99, 1900.

die statistische Energie eines klassischen Planckschen Resonators mit der spezifischen Strahlungsdichte der auffallenden Strahlung seiner Eigenfrequenz verknüpft, in engem Zusammenhange mit dem Gesetz des Tiefempfanges steht und einer entsprechenden Verallgemeinerung fähig ist.

In der vorliegenden Arbeit habe ich den Versuch gemacht, dieses Gesetz des Tiefempfanges für das akustische und elektroakustische Gebiet so zu begründen und in verschiedenen Anwendungen zu entwickeln, daß in großen Zügen eine Übersicht darüber möglich ist, was dieses Gesetz für die Behandlung wissenschaftlicher oder technischer Strahlungsprobleme der Akustik und Elektroakustik leistet. Von den drei Abschnitten der Arbeit ist der I. dem Beweis und den verschiedenen Formulierungen des Gesetzes gewidmet, wobei im Gegensatz zu einer anfänglichen energetisch-formalen Darstellungsweise Gewicht darauf gelegt wurde, auf möglichst direktem Wege und mit einem Mindestmaß von Voraussetzungen zu den für die Anwendung brauchbarsten Formen des Gesetzes zu gelangen. Im II. Abschnitt werden rein akustische Anwendungen gegeben, die entsprechend dem Charakter des Gesetzes natürlich nur eine zweckmäßig formulierte Art der Anwendung des Reziprozitätstheorems darstellen, jedoch eben wegen dieser Art der Formulierung zu anscheinend bisher nicht bekannten allgemeinen Resultaten führen, welche die vollständige Berechnung der Empfangsvorgänge aus Sendevorgängen gestatten. Im III. Abschnitt wird das Gesetz dazu benutzt, um den Sende- und Empfangswirkungsgrad elektrisch-akustischer Apparate miteinander zu vergleichen: hier finden sich wohl die technisch zurzeit interessantesten Folgerungen. Elektrische Strahlungsprobleme habe ich an anderer Stelle[1]) mit Hilfe des Tiefempfangsgesetzes behandelt und gezeigt, daß dieses Gesetz unter gewissen Voraussetzungen das Problem der Empfangsantenne in unmittelbarster Weise auf das der Sendeantenne zurückführt. Daß die bereits erwähnte Plancksche Beziehung zwischen kinetischer Energie und der Strahlungsintensität einer natürlichen isotropen Strahlung ebenfalls als allgemeiner Ausdruck des Tiefempfangsgesetzes zu deuten und als von speziellen Annahmen über die Art und Größe des Strahlers unabhängig nachzuweisen ist, wird endlich in einer gleichzeitig in den Ann. d. Phys. erscheinenden Arbeit dargelegt. Dort gebe ich auch Hinweise auf das quantentheoretische Analogon des Gesetzes.

---

[1]) Das Gesetz des Tiefempfangs in der drahtlosen Technik, ersch. in der ZS. f. drahtl. Telegr. **26**, 1925. Eine zusammenfassende Darstellung der prinzipiellen Überlegungen für die verschiedenen Gebiete erscheint auch in den Berl. Berichten, Mai 1926.

Eine genauere Übersicht über die in der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Resultate findet sich am Schluß.

I. Der Beweis[1]).

2. Wir stützen uns auf die allgemeinere Fassung des Reziprozitätstheorems für periodische Vorgänge, die von Rayleigh angegeben wird[2]), und die nicht nur die Vorgänge im Medium erfaßt, sondern auch beliebige Vorgänge mechanischer oder elektrischer Natur in den Sende- und Empfangsapparaten. In dieser Form bezieht sich das Theorem auf beliebige Systeme mit endlich oder unendlich vielen Koordinaten oder „Freiheitsgraden" mechanischer oder elektrischer Art, sofern die angreifenden „Kräfte" rein periodisch sind und sofern die Amplituden aller Koordinaten zu den Amplituden dieser (generalisierten) Kräfte in linearen Beziehungen stehen. Es gilt dann der Satz:

„Wenn das System nur durch periodische Veränderungen einer Koordinate y angeregt wird (Emissionsamplitude Y_e der Koordinate y), während eine andere Koordinate x des Systems festgehalten wird, so greife unter der Wirkung der Bewegung von y im stationären Zustand an x eine Kraft f mit der Amplitude F_a (Aufnahmeamplitude der Kraft f) an. In einem anderen Falle sende die Koordinate x mit der Amplitude X_e, und an der festgehaltenen Koordinate y greife dabei die Kraft g der Amplitude G_a an. Dann gilt:

$$F_a/Y_e = G_a/X_e. \tag{1}$$

Dieselbe Beziehung gilt zwischen den Empfangskräften und den Sendegeschwindigkeitsamplituden V_e und U_e:

$$F_a/V_e = G_a/U_e. \tag{2}$$

Wir betrachten nun ein System, das aus dem zu untersuchenden Schallapparat A (als Sender oder Empfänger) und seiner Umgebung besteht. Der Schallapparat kann beliebig sein; speziell können wir an einen mit Trichter versehenen Lautsprecher denken. In dem betrachteten Raum können sich noch beliebige starre oder nachgiebige Körper (Wände mit oder ohne Absorptionsvermögen) befinden; auch Inhomogenität des Mediums, Grenzflächen zwischen verschiedenen Medien, und Absorption

---

[1]) Die Ausführungen dieses Abschnittes sind zum Teil identisch mit Betrachtungen, die von mir in einem Aktenvermerk „Wie muß ein Klangbild aufgenommen werden, um bei Wiedergabe durch einen Lautsprecher natürlich zu wirken" für das Zentrallaboratorium der Siemens & Halske A.-G., datiert vom 8. Juli 1923, niedergelegt worden sind.

[2]) Theorie des Schalles, Bd. I, § 109. Es ist hier die zweite Fassung des Theorems gewählt.

und Streuung im Medium sind zugelassen, sofern nur dadurch die Proportionalität zwischen Kräften und Bewegungen nicht gestört wird[1]). Verlangt wird jedoch, daß die Bewegungen im Apparat A sich bei der Sendung durch eine einzige Koordinate (unsere Koordinate x) ausdrücken lassen; es darf die Sendung nicht dadurch zustande kommen, daß verschiedene voneinander unabhängige Bewegungen in dem Apparat A angeregt werden. Ebenso muß bei Empfang die Kraft f (mit der Amplitude F) eindeutig bestimmt sein, offenbar wird sie, wenn die Bewegung durch die Koordinate x eindeutig bestimmt ist, im allgemeinen Fall durch Division der Arbeitsleistung $\mathfrak{d} A$ am Apparat bei Änderung von x ,dividiert durch dx, zu bestimmen sein. In dem einfachsten Fall einer starren ebenen Membran, die normal zu ihrer Oberfläche verschiebbar ist, wird man unter x die Verschiebung der Membran aus der Ruhelage, unter f die in Richtung der Verschiebung wirkende Gesamtkraft auf die Membran verstehen; bei Kugelstrahlern, die nur ihren Radius verändern können, bedeutet x die Abweichung des Radius von seinem Normalwert, f die gesamte normal zur Kugeloberfläche angreifende Kraft. Aber auch auf Systeme, deren Membranen beliebiger Oberschwingungen fähig sind, kann man das Theorem anwenden, falls es gelingt, die Ursache einer Emission und die Folge einer Absorption als Wirkungen auf eine einzige Koordinate zu beschreiben; das ist z. B. möglich, wenn ein solches System bei Sendung durch einen Stromkreis mit praktisch linearem Leiter ohne verteilte Kapazität angeregt wird, während beim Empfang das Fließen eines Stromes durch eine gegenelektromotorische Kraft verhindert wird. In diesem Falle ist unter x die Verschiebung der Elektrizität durch den Leiterquerschnitt eines Stromkreises, unter f die elektromotorische Kraft in dem Stromkreis zu verstehen.

3. Es werde nun in das System, das bisher nur aus dem Schallapparat A und seiner allerdings sehr allgemein wählbaren akustischen Umgebung besteht, ein zweiter Strahler B eingeführt, dessen Lage relativ zu A vorläufig ganz beliebig angenommen werde. Dieser Strahler B sei ein unendlich kleiner Kugelstrahler, der auf eine gewisse nicht unendlich kleine Entfernung von einem homogenen isotropen Schallmedium umgeben sei; seine Geschwindigkeitsamplitude bei Sendung werde mit V_e bezeichnet, während die bei Empfang auf ihn wirkende Kraft die Amplitude G_a habe. Es ist dann Gleichung (2) auf die Wechselwirkung der beiden Strahler A und B anwendbar.

---

[1]) Rayleigh, a. a. O., § 111.

Dieser unendlich kleine Kugelstrahler spielt nun bei den folgenden Überlegungen ein bischen eine ähnliche Rolle, wie die elektrische Punktladung in der Greenschen Theorie; er dient dazu, vermittelst der Beziehung (2) Eigenschaften nachzuweisen, die dem Apparat A, für sich, bei Sendung und Empfang zukommen. Wir drücken zu dem Zwecke die dem Strahler B eigentümlichen Größen V und G durch Größen aus, die für den Apparat A bei Sendung und Empfang eine Rolle spielen.

Ist R_0 der (unendlich kleine) Radius des Kugelstrahlers, so ist seine Empfangskraftamplitude G_a bei Sendung von A aus offenbar gegeben durch:

$$G_a = 4\pi R_0^2 \Pi,$$

wobei Π die Druckamplitude bedeutet, die bei Sendung (von A aus) an dem Punkt B auftritt. Und zwar handelt es sich dabei um die Druckamplitude bei Abwesenheit von B, da der Druck in der Umgebung von B durch den unendlich kleinen, beim Empfang unbeweglich angenommenen Kugelstrahler B nicht geändert wird.

Π ist eine Größe, die mit den Emissionseigenschaften des Strahlers A zusammenhängt, und die wir später, unter spezielleren Voraussetzungen, noch näher in Beziehung zu diesen Emissionseigenschaften setzen werden. Es handelt sich nun darum, zwischen V_e und der Absorption von A einen Zusammenhang herzustellen. Ist, wie wir annahmen, das Schallmedium auf eine, wenn auch in gewissen Fällen kleine, Strecke homogen und nicht absorbierend, so ist das auf folgende Weise möglich: es wird die Kugelwelle betrachtet, die von B bei der Geschwindigkeitsamplitude V_e ausgestrahlt werden würde, wenn B sich allein in dem homogenen Schallmedium befände. Ist a die Schallgeschwindigkeit, ϱ die Dichte in dem homogenen Medium, λ die Wellenlänge, so ist die von dem Kugelstrahler im ganzen ausgestrahlte Leistung

$$L = 4\pi R_0^2 a \varrho \frac{(2\pi R_0)^2}{\lambda^2} \cdot \frac{V_e^2}{2}\ ^{1}).$$

Diese Leistung geht im Zeitmittel durch jede mit der Kugel R_0 konzentrische Kugel in der Zeiteinheit hindurch. Aus Symmetriegründen verteilt sich diese Leistung gleichmäßig nach allen Seiten; bezeichnen wir mit K_a die Schallintensität, die an irgend einer noch innerhalb des homogenen Mediums liegenden Stelle, nahe oder fern von B, durch die

---

[1]) Vgl. z. B. Hahnemann und Hecht, Phys. ZS. **17**, 605, 1916. Es ist, den Annahmen gemäß, 1 gegen $\lambda/2\pi R_0$ vernachlässigt.

Einheit des räumlichen Winkels hindurchgeht, so ist offenbar K_a überall gleich und gleich dem 4π-ten Teil von L:

$$K_a = R_0^2 a \varrho \frac{(2\pi R_0)^2}{\lambda^2} \frac{V_e^2}{2}.$$

Lösen wir diese Gleichung nach V_e auf und setzen sie, nebst der Gleichung für G_a, in (2) ein, so fällt der Radius R_0 des Kugelstrahlers heraus, und es ergibt sich:

$$\frac{F_a}{\sqrt{K_a}} = 2\lambda \frac{\Pi\sqrt{2/a\varrho}}{U_e}. \tag{3}$$

In dieser Gleichung steht auf der linken Seite ein für die Empfangseigenschaften des Apparates A gegenüber der Kugelwelle K_a maßgebendes Größenverhältnis, während das Verhältnis Π/U_e die Sendeeigenschaften von A für den Punkt B charakterisiert. Gleichung (3) sagt aus, daß das für den Empfang maßgebende Verhältnis bei Änderung der Frequenz nicht proportional dem Sendeverhältnis Π/U_e variiert, sondern einen Frequenzgang zeigt, derart, daß mit zunehmender Wellenlänge (abnehmender Frequenz) das Empfangsverhältnis relativ zum Sendeverhältnis immer günstigere Werte annimmt. Wir haben hier also bereits eine erste Formulierung des Tiefempfangsgesetzes vor uns.

4. Es handelt sich nun darum, die Voraussetzungen der Beziehung (3) so zu erweitern und klarzustellen, daß die allgemeine Bedeutung dieser Beziehung für eine wichtige, und zwar die überwiegend wichtige Gruppe von Fällen, die bei Sendung und Empfang eines Schallapparates in Frage kommen, daraus hervorgeht. Machen wir zunächst die Annahme, daß wir es durchweg mit einem homogenen, nicht absorbierenden Schallmedium zu tun haben, in das nur beliebige, starre oder (oszillatorisch) bewegliche feste Körper eingebettet seien. Dann ist der Fall denkbar, daß sich der Schallvorgang in der Umgebung von A, bei Empfang, darstellen läßt durch das Auftreffen einer „Quasikugelwelle" mit der Winkelintensität K_a, ohne daß in Wirklichkeit die Schallsendung durch einen Kugelstrahler und speziell einen unendlich kleinen Kugelstrahler bewirkt worden ist. Einen solchen Fall haben wir z. B. dann, wenn der Apparat A einem Strahler erster Ordnung in solcher Entfernung frei gegenübersteht, daß die Ausdehnung von A nur in Gebiete hineinreicht, in denen die Winkelintensität der auffallenden Welle praktisch konstant angenommen werden kann; der Schallvorgang in der Nähe von A und die Kraftamplitude F_a wird dann genau dieselbe sein, als wenn die gleiche Winkelintensität K_a von einer wirklichen Kugelwelle

herrührte. Weitere derartige Fälle werden wir noch kennenlernen. In allen solchen Fällen wird man offenbar Gleichung (3) auf ein gegenüber dem wirklichen System idealisiertes System anwenden können, in dem nur der Schallapparat A und diejenigen sonstigen Körper und Wände vorhanden sind, die aus der auftreffenden Quasikugelwelle, durch Reflexion oder Mitschwingen, Intensität zu dem schallempfindlichen Teil des Schallapparates A gelangen lassen, während die ferneren Körper und die, die ursprünglich zur Formung und Intensitätsverteilung der Quasikugelwelle beigetragen haben, weggedacht werden. Denn die linke Seite $F_a/\sqrt{K_a}$ ist ja die gleiche wie in diesem durch Fortlassung der ferneren Körper idealisierten System; also muß dieses Verhältnis aus dem Verhältnis Π/U_e berechnet werden können, das sich ebenfalls für das idealisierte System ergeben würde, wobei Π offenbar für das scheinbare Zentrum B der Quasikugelwelle zu berechnen ist. Bezeichnen wir die Körper, die die Schallverteilung der Quasikugelwelle zu dem schallempfindlichen Teil von A hin beeinflussen, als „wirksame Umgebung von A“, so haben wir offenbar folgenden Satz:

„Die Tiefempfangsbeziehung (3) gilt auch für den Empfang einer Quasikugelwelle, falls die Druckamplitude Π bei Emission für das scheinbare Zentrum der Quasikugelwelle unter der Annahme berechnet wird, daß außer der wirksamen Umgebung von A keine festen Körper im Raum vorhanden seien.“

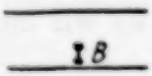
Soll die Beziehung (3) nicht dazu benutzt werden, um aus bekannten (bzw. berechenbaren) Emissionseigenschaften des Apparates A auf seine Absorptionseigenschaften zu schließen, sondern, um seine Emission aus gemessenen Absorptionseigenschaften zu berechnen, so gewinnt man in dem besprochenen Falle des Empfangs einer Quasikugelwelle aus (3) offenbar die Druckamplitude Π, die der Apparat bei Emission in dem idealisierten System (unter Fortlassung aller nicht zur „wirksamen Umgebung“ von A gehörigen Körper) an dem scheinbaren Ausgangszentrum B der Quasikugelwelle erzeugen würde. Das ist jedoch das, was im allgemeinen nur verlangt wird; die Druckamplitude an irgend einem Ort des wirklichen Systems, in größerer Entfernung von A, wird man aus dem Emissionsvorgang im idealisierten System durch besondere Untersuchung der sekundären Abänderungen zu ermitteln suchen, die die idealisierte Sendewelle durch die nicht zur wirksamen Umgebung von A gehörigen Körper erfährt.

5. Ein weiteres Beispiel möge — da auf die richtige Umschreibung der Voraussetzungen von (3) alles ankommt — die Erfüllung oder

Nichterfüllung dieser Voraussetzungen illustrieren. Es ist den Untersuchungen von Rayleigh[1]) entnommen. Eine Schallquelle B befindet sich irgendwo im Innern eines (unendlich) langen Rohres (Fig. 1). Hierbei zeigt der Schallvorgang in größerer Entfernung ein ganz verschiedenes Verhalten, je nachdem die Periode des von B ausgehenden Schalles größer oder kleiner als die Grundperiode der Transversalschwingungen des Rohres ist. Bei tiefen Schallperioden hat man in größerer Entfernung eine einfache ebene Welle, bei höheren Perioden jedoch ein Interferenzbild, das die spezifischen Eigenschaften der Schallquelle beliebig weit fortpflanzt. Wieweit kann man für einen Schallapparat A, der irgendwo an einer anderen Stelle innerhalb der Röhre aufgestellt ist, vom Auftreffen einer Quasikugelwelle sprechen?

Man kann das in beiden Fällen, wenn B einen durch reflektierte Wellen in seiner Bewegung unbeeinflußbaren Kugelstrahler darstellt. Als primäre Welle kann man einfach die Welle ansehen, die ausgesandt

Fig. 1.



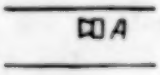


Fig. 2.

werden würde, wenn Q im freien Raum aufgestellt wäre. Da nun in Wirklichkeit die von B nach allen Richtungen, z. B. auch senkrecht auf die Rohrwände entsandten primären Schallwellen den Schallvorgang in größerer Entfernung, wo wir uns den Empfangsapparat A aufgestellt denken, beeinflussen, muß in diesem Falle das ganze Rohr zu der den Schallvorgang sekundär beeinflussenden Umgebung von P mit gerechnet werden. Wenn man das aber tut, so ist in der Tat die Forderung erfüllt, daß auf den Apparat A, als Ganzes, eine Kugelwelle auftrifft.

Das gilt aber nicht mehr, wenn B für sich eine von einem einfachen Kugelstrahler abweichende Beschaffenheit hat, wenn es z. B. ein Strahler erster Ordnung ist. Da die „wirksame Umgebung“ von A nach dem Obigen die Quelle B auf allen Seiten umfaßt, kommt für den in A wahrnehmbaren Schallvorgang in der Tat die Intensitätsverschiedenheit der primären Schallquelle in verschiedenen Richtungen in Frage, das Schallbild läßt sich auf keine Weise als von einer Kugelwelle herstammend denken. Das gilt natürlich auch für den Spezialfall, wo B einen an die Zylinderwände anschließenden beweglichen Kolben darstellt, der ohne die Rohrwände ja auch ein Strahler höherer Ordnung ist.

[1]) Bd. II, § 301.

Nun denken wir uns jedoch aus dem Rayleighschen Rohr zwischen A und B ein gegen den Durchmesser und die Wellenlänge großes Stück herausgeschnitten (Fig. 2). Dann wird der von dem B-Stück auf die Front des A-Stückes auftreffende Wellenvorgang innerhalb und in der Umgebung des Frontalquerschnittes des A-Stückes auf alle Fälle als Teil einer Kugelwelle von zeitlich konstanter Intensität aufzufassen sein, da, nach einem von Helmholtz öfter hervorgehobenen Tatbestand, eine Welle, die sich auf ein genügend langes Stück hin frei ausgebreitet hat, längs gewisser Querschnitte, die von der Länge der freien Ausbreitungsstrecke abhängen, auf alle Fälle diese Eigenschaft besitzt. Man wird also jetzt für den Strahler B nicht mehr bestimmte Eigenschaften anzunehmen haben, wird aber auch nicht mehr nur den von B ausgehenden Schallvorgang als primäre Welle ansehen, sondern den gesamten aus dem B-Stück in Richtung A auftreffenden Schallvorgang. Zu der „Umgebung von A“ ist dann jedoch nur das A-Stück zu rechnen; dieses wird aus der Quasikugelwelle des B-Stückes durch Reflexion usw. ein Gesamtschallbild in der Umgebung von A schaffen, das auf alle Fälle als primär durch eine Kugelwelle veranlaßt angesehen werden kann.

6. Es bleibt noch die Anwendbarkeit der Beziehung (3) auf Fälle zu diskutieren, in denen das den Schall fortpflanzende Medium nicht homogen ist. Auch in diesen Fällen wird offenbar alles davon abhängen, ob man den auf A auftreffenden Schallvorgang in allen seinen für die Bestimmung von F_a wesentlichen Merkmalen abgeleitet denken kann aus einer primären auf die Umgebung von A zu laufenden Quasikugelwelle, die sich auf eine gewisse Strecke (nämlich außerhalb der wirksamen Umgebung von A) in einem homogenen Medium fortzupflanzen scheint und dort eine Winkelintensität K_a definiert. Sei beispielsweise ein System gegeben, in dem sich der Apparat A innerhalb eines Schallmediums M befinde, während sich die Quelle der auftreffenden Welle in einem Medium M' befinde, das von M durch eine scharfe ebene Trennungsfläche geschieden sei (Fig. 3; A möge sich z. B. unter Wasser, die Schallquelle in Luft befinden).

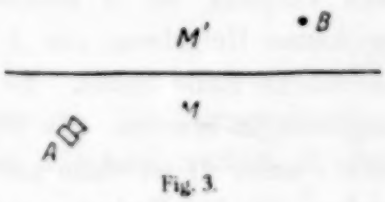


Fig. 3.

Dann bestehen zwei verschiedene Möglichkeiten zur Anwendung der Beziehung (3). Die eine Möglichkeit ist dann gegeben, wenn sich nachweisen läßt, daß von dem aus dem Medium M' auftreffenden Schallvorgang nur ein solcher Winkelausschnitt für die in A auftreffenden Wellen maßgebend ist, daß innerhalb dieses Winkelraumes der in M'

sich fortpflanzende Schallvorgang vollständig einer Kugelwelle mit dem (scheinbaren) Zentrum B und der Intensität K_a' äquivalent gesetzt werden kann. Diese Intensität ist dann in Gleichung (3) einzusetzen, und ebenso ist die Druckamplitude, die wir hier mit Π' bezeichnen, auf denjenigen Emissionsvorgang zu beziehen, der, bei Sendung von A aus, jenseits der Trennungsfläche sich ausbilden würde, falls dort alle festen Körper, die etwa die Entstehung der Welle K_a' bewirkt oder beeinflußt haben, entfernt würden. Die Trennungsfläche gehört in diesem Falle offenbar noch mit zur wirksamen Umgebung von A.

Eine andere Möglichkeit zur Anwendung von (3) ist dann gegeben, wenn, unabhängig von den Vorgängen im Medium M' und ihres Beitrages zu dem Schallvorgang bei A, der auf A auftreffende Schallvorgang durch eine Quasikugelwelle K_a dargestellt werden kann, die sich in dem Medium M fortzupflanzen scheint, und die in allen für den Wert von F_a maßgebenden Merkmalen dieselben Eigenschaften zeigt, wie eine in dem unendlich ausgedehnten Medium M sich fortpflanzende, auf A auftreffende Kugelwelle. In diesem Falle wird man Gleichung (3) auf K_a zu beziehen haben und zu einer Druckamplitude Π in Beziehung zu setzen haben, die in dem unendlich ausgedehnt angenommenen Medium M bei Emission von A aus an derjenigen Stelle auftreten würde, von der für A die Quasikugelwelle herzukommen scheint.

Von diesem Beispiel aus wird die Anwendbarkeit von (3) in Fällen, wo mehrere Medien aneinandergrenzen oder eine stetige Veränderung der Eigenschaften eines Mediums stattfindet, ohne prinzipiell neue Gesichtspunkte zu beurteilen sein. Und nicht wesentlich anders ist es, wenn zu den Inhomogenitäten des Mediums noch streuende oder absorbierende Wirkungen hinzukommen. Besonders einfach liegt hier der Fall, wenn diese Effekte innerhalb des Bereichs, der, gegenüber der den Vorgang bei A anscheinend hervorrufenden Quasikugelwelle, als wirksame Umgebung von A erscheint, die Absorption und Streuung keine merkliche Rolle spielt. Es kann dann (3) auf ein idealisiertes System angewendet werden, das überhaupt keine Streuung und Absorption besitzt; unter Π ist dann natürlich ebenfalls die Druckamplitude zu verstehen, die bei Emission von A in dem scheinbaren Ausgangspunkt der Quasikugelwelle herrschen würde, falls das Medium überhaupt keine streuenden und absorbierenden Wirkungen besäße.

7. Nachdem die allgemeinsten Voraussetzungen der Beziehung (3) in, wie wir hoffen, genügend deutlicher Weise bezeichnet worden sind, können wir zu einer Spezialisierung von (3) fortschreiten, die diese

Beziehung übersichtlicher und für den Gebrauch handlicher macht. Wir wollen uns jetzt auf die Betrachtung solcher Fälle beschränken, in denen die von A emittierte Welle in dem (scheinbaren) Zentrum B' der auftreffenden Quasikugelwelle selbst den Charakter einer fortschreitenden Welle besitzt, oder, genauer, selbst als Teil einer Kugelwelle mit irgend einem scheinbaren Ausgangspunkt A' dargestellt werden kann. Die Entfernung des Punktes B' von A', den Radius der scheinbaren Emissionskugelwelle im Punkte B', bezeichnen wir mit R. Diese Voraussetzung der „Emissionskugelwelle" wird in allen Fällen in Punkten B' erfüllt sein, die genügend weit von der wirksamen Umgebung von A entfernt sind[1]): nicht erfüllt ist sie z. B. in dem unter 5. besprochenen Beispiel der Rayleighschen Röhre für einen beliebigen Strahler A, der mit einer Periode erregt wird, die höher ist als Grundperiode der Transversalschwingung der Röhre. Hier gehört eben, wie wir sahen, das ganze Rohr (wie für Empfang, so auch für Sendung) zu der wirksamen Umgebung von A, und der Punkt B, sofern er sich innerhalb der Röhre befindet, kann nicht als weit entfernt von der wirksamen Umgebung angesehen werden. Gleichwohl kann auch in Fällen, wo die von A ausgehende Welle noch nicht als frei sich ausbreitende Welle angesehen werden darf, die Voraussetzung der Emissionskugelwelle erfüllt sein; das gilt z. B. für den betrachteten Rayleighschen Fall bei Emission mit genügend tiefen Perioden in größerer Entfernung von A, oder in dem später zu besprechenden Fall des unendlich langen Trichters.

Falls die Voraussetzung der Emissionskugelwelle für den Punkt B' erfüllt ist, ist die in Richtung der Wellennormale fortschreitende Energieströmung pro Flächeneinheit, unabhängig von der Entfernung $B'A'$ oder dem Radius R der Kugelwelle, gegeben durch:

$$S_e = \Pi^2/2a\varrho^{2}).$$

Nach (3) folgt somit:

$$F_a/\sqrt{K_a} = 4\lambda\sqrt{S_e}/U_e, \qquad (4)$$

eine neue, einfachere Form des Tiefempfangsgesetzes. Noch symmetrischer wird diese Beziehung, wenn wir statt der Flächenintensität S_e der

---

[1]) Vgl. z. B. H. v. Helmholtz, Crelles Journ. **57**, 27, 1860; Ostwalds Klassiker Nr. 80, S. 32.

[2]) Es gilt nach Hahnemann und Hecht (a. a. O.): $S_e = \frac{\Pi U}{2}\cos\varphi$, $\Pi = a\varrho\cos\varphi \,.\, U$, woraus die obige Gleichung folgt. $\operatorname{tg}\varphi$ ist hierbei $= \frac{\lambda}{2\pi R}$.

Emissionskugelwelle, ebenso wie beim Empfang, die Winkelintensität $K_e = R^2 S_e$ einführen; (3) nimmt dann die Form an:

$$F_a/\sqrt{K_a} = 4\lambda/R \cdot \sqrt{K_e}/U_e. \tag{5}$$

„Eine auftreffende Quasikugelwelle der Winkelintensität K_a ruft an einem Einkoordinatenapparat A eine Kraftamplitude hervor, die zu $\sqrt{K_a}$ in einem Verhältnis steht, das in dem Maße der vierfachen Wellenlänge zum Radius der Emissionskugelwelle größer ist, als das Verhältnis, in dem die lineare Winkelintensität $\sqrt{K_e}$ der von dem Apparat nach dem Ausgangszentrum der auftreffenden Welle entsandten Emissionskugelwelle zu der Emissionsgeschwindigkeit U_e des Apparates steht."

Diese Beziehung ist, ebenso wie (3), sowohl anwendbar, um aus den bekannten Emissionseigenschaften eines Apparates sein Verhalten bei Empfang vorauszusagen, als auch, um in Fällen, wo die Verhältnisse beim Empfang sich leichter übersehen lassen, die Winkelintensität der Emission an irgend einem Punkt zu bestimmen.

In Fällen, wo die Entfernung zwischen A und dem scheinbaren Zentrum B' der auftreffenden Quasikugelwelle groß gegen die Dimensionen der wirksamen Umgebung von A ist, kann R einfach gleich der Entfernung von B' nach irgend einem Punkt des Apparates A gesetzt werden. In diesen Fällen ist R zugleich der Radius der auftreffenden Kugelwelle K_a im Gebiet von A, und $\sqrt{K_a}/R$ ist die lineare Intensität pro Flächeneinheit der auftreffenden Welle, die wir mit $\sqrt{S_a}$ bezeichnen. Dann gilt:

$$F_a/\sqrt{S_a} = 4\lambda\sqrt{K_e}/U_e. \tag{6}$$

Diese Beziehung hat den Vorzug, daß sie keine Größen mehr erhält, die von der Entfernung $B'A$ abhängig wären, denn K_e ist, sobald einmal die Ausbreitung in Form einer freien Welle stattfindet[1]), unabhängig von der Entfernung. Mithin spielt nach (6) auch für den Empfang der Radius der auftreffenden Kugelwellen oberhalb einer gewissen Grenze keine Rolle mehr.

Man sieht, daß die an sich erwünschtere Formulierung (6) gegenüber (5) an einschränkende Voraussetzungen über die relative Entfernung von A und B' gebunden ist. In der Tat eignet sich die Größe S_a in Fällen, wo die Dimensionen von A noch nicht klein gegen den scheinbaren

[1]) Diese Welle braucht sich aber keineswegs nach allen Seiten mit gleicher Intensität auszubreiten. Wir befinden uns hier vielmehr im allgemeinen im Gebiet der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen, bei denen einer jeden Richtung im Raum eine bestimmte Intensität zugeordnet ist.

Radius der auftreffenden Kugelwelle ist, nicht zur Bestimmung von deren Intensität, da S_a innerhalb des Gebietes von A ja noch variiert, während K_a als Winkelintensität einer Quasikugelwelle überall denselben Wert besitzt.

8. Wir zeigen jetzt, daß aus der Beziehung (5) zwischen Empfangskraft und Sendegeschwindigkeit ohne weiteres eine solche zwischen Empfangsgeschwindigkeit und Sendekraft folgt. Es gilt nämlich, wenn die Koordinate x des empfangenden Apparates nicht festgehalten wird, sondern Bewegungen mit der Empfangsamplitude U_a auszuführen vermag, ganz allgemein für ein Einkoordinatensystem mit linearen Eigenschaften die Gleichung:

$$U_a = \frac{F_a}{|\mathfrak{W}|}. \tag{7}$$

Hierbei bedeutet $|\mathfrak{W}|$ den absoluten Betrag eines Scheinwiderstandes, der im allgemeinen phasenverschoben gegen die Bewegung sein wird und der ferner von der Frequenz abhängen wird. Bei mechanischen Systemen handelt es sich hierbei um die kombinierte Wirkung der Massenträgheit, einer elastischen Kraft und eines etwaigen Reibungswiderstandes; ferner wird aber die Kopplung mit anderen Systemen, und insbesondere die Rückwirkung der Schallausstrahlung in ein elastisches Medium gewisse Scheinwiderstände mit besonderer Frequenzabhängigkeit bedingen, die in $\mathfrak{W}$ zu berücksichtigen sind. Für mechanische Systeme bezeichnen wir die Scheinwiderstände allgemein als „Hemmungen“ und setzen $\mathfrak{W} = \mathfrak{H}$. Für elektrische Einkoordinatensysteme dagegen handelt es sich um elektrische Widerstände und Scheinwiderstände, die wir mit $\mathfrak{Z}$ oder $\mathfrak{R}$ bezeichnen.

Entsprechend gilt, wenn die Sendung nicht durch eine vorgegebene Geschwindigkeitsamplitude U_e, sondern durch eine aufgeprägte Kraft mit der Amplitude F_e zustande kommt,

$$U_e = \frac{F_e}{|\mathfrak{W}|}.$$

Setzt man beide Gleichungen in (5) ein, so erhält man die neue Form des linearen Tiefempfangsgesetzes:

$$U_a/\sqrt{K_a} = 4\lambda/R \cdot \sqrt{K_e}/F_e. \tag{8}$$

Gehen wir von K_a und K_e wieder auf die Koordinaten V_e und G_a eines Kugelstrahlers zurück, so erweist sich (8) als direkt ableitbar aus der (2) analogen Beziehung:

$$U_a/V_e = G_a/F_e \tag{2a}$$

Dies ist die dritte Form des Rayleighschen Reziprozitätstheorems[1]), die eine Beziehung herstellt zwischen Empfangsgeschwindigkeit des ersten und Sendegeschwindigkeit des zweiten Einkoordinatensystems einerseits, Empfangskraft des zweiten und Sendekraft des ersten Systems andererseits. Zur Vervollkommnung der Übersicht muß nur noch bemerkt werden, daß man die Größen V_e und G_a des Hilfssystems in ganz entsprechender Weise durch G_e und V_a ausdrücken kann, so daß aus (2a) die Beziehung abgeleitet wird:

$$U_a/G_e = V_a/F_e. \tag{2b}$$

Dies ist die erste Form des Rayleighschen Theorems, bei dem jeweils bei Sendung die Kraftamplitude als gegeben angenommen wird, während bei Empfang direkt die Geschwindigkeitsamplituden berechnet werden.

Will man die Empfangsgeschwindigkeit U_a berechnen, während bei Sendung nur die Beziehung zwischen K_e und U_e gegeben ist, so kann man in (8) F_e durch $|\mathfrak{W}|\, U_e$ ersetzen; man sieht, daß in diesem Falle noch der Gesamtbetrag von $\mathfrak{W}$ bekannt sein muß. Sobald man jedoch dem Studium von $\mathfrak{W}$ und seinen Komponenten, das zur vollständigen Übersicht über das Verhalten des Systems unerläßlich ist, seine Aufmerksamkeit zuwendet, ergeben sich noch weitere Formen der Tiefempfangsbeziehung, die verschiedener Anwendung fähig sind. Bezeichnet man nämlich die bei der Sendegeschwindigkeit U_e im ganzen von dem Apparat A ausgestrahlte Leistung mit L_e, so läßt sich immer ein Teil $\mathfrak{W}_n$ des gesamten Wattwiderstandes von $\mathfrak{W}$, $\mathfrak{W}_w$, angeben, dessen Überwindung das Äquivalent der zur Ausstrahlung von L_e notwendigen Arbeit darstellt; es ist der Nutzwiderstand in einem auf Schallsendung arbeitenden mechanischen oder elektrischen Kreise. Dieser Strahlungs- oder Nutzwiderstand läßt sich meist verhältnismäßig einfach berechnen. Es besteht die Beziehung:

$$L_e = U_e^2/2 \cdot \mathfrak{W}_n.$$

Nun ist damit allerdings noch kein Zusammenhang zwischen $\mathfrak{W}_n$ und K_e gegeben. Das Verhältnis L_e/K_e hat jedoch eine anschauliche und in den berechenbaren Fällen leicht anzugebende Bedeutung: es ist offenbar der räumliche Winkel, über den die von dem Apparat im ganzen emittierte Strahlung verteilt werden müßte, wenn sie nach allen Richtungen des Raumes hin die in der Richtung AB' vorhandene Intensität K_e besäße. Diesen Winkel, der größer oder kleiner als 4π sein kann, bezeichnen

[1]) Bd. II, § 110. Bei Rayleigh tritt hier ein negatives Vorzeichen auf, das in Gleichung (2a) nicht mit enthalten ist, weil wir nur Absolutwerte, nicht Phasenverhältnisse von Amplituden betrachten.

wir als „Konzentrationswinkel“ Ω; seinen reziproken Wert nennen wir die „Richtungskonzentration“ der emittierten Strahlung:

$$K_e/L_e = 1/\Omega.$$

Je kleiner Ω, desto größer offenbar die Richtwirkung des Senders für die betreffende Richtung.

Durch Einsetzen dieser Beziehungen in (5) erhalten wir die neuen Beziehungen:

$$F_a/\sqrt{K_e} = 4\,\lambda/R \cdot \sqrt{\mathfrak{W}_n/2} \cdot 1/\sqrt{\Omega}, \tag{9a}$$

und

$$U_a/\sqrt{K_a} = 4\,\lambda/R \cdot \sqrt{\frac{\mathfrak{W}_n/2}{|\mathfrak{W}|^2}} \cdot 1/\sqrt{\Omega}. \tag{9b}$$

Diese Beziehungen zeigen, daß man die Verhältnisse beim Empfang einer Quasikugelwelle vollständig berechnen und voraussagen kann, wenn man, außer den Scheinwiderständen $\mathfrak{W}$ des betreffenden Einkoordinatenkreises, nur noch den Konzentrationswinkel Ω bei Emission für die betreffende Richtung kennt, aus der die Kugelwelle auftrifft.

9. Endlich gelangen wir zu der energetischen Formulierung des Tiefempfangsgesetzes, welche, wenn auch nicht die allgemeinste und für die Verwendung bequemste, so doch wohl die einprägsamste Form dieses Gesetzes darstellt.

Wir nehmen an, das, was bei der Emission des Apparates A primär gegeben sei, sei eine (elektrische oder mechanische) Kraftamplitude F_e, die in einem auf den Apparat A arbeitenden „Generator“ wirksam sei. Diese Voraussetzung ist in allen Fällen, wo akustische Strahler durch elektrische Kräfte zur Strahlung angeregt werden, ohne Zweifel die gegebene; hinzu kommt die ebenfalls allgemein gegebene Tatsache, daß dieser Generator selbst einen gewissen inneren Widerstand besitzt, dessen Wattkomponente wir mit W_i bezeichnen. Wieweit bei Anregung durch eine mechanische eingeprägte Kraft (z. B. auf Grund eines Dampfmaschinen- oder Gasmotorprozesses) ähnliche Verhältnisse vorliegen, möchte ich dahingestellt sein lassen, da mir keine Fälle bekannt sind, wo eine derartige Anregung akustischer oder elektrischer Strahlung für Apparate in Frage kommt, die gleichzeitig als Empfänger verwandt werden können.

Unter der gemachten Annahme läßt sich eine durch die inneren Eigenschaften des Generators, also durch F_e und W_i vollständig bestimmte maximale Leistung L_i angeben, die bei der betreffenden Frequenz von dem Generator abgegeben werden könnte:

$$L_i = F_e^2/2 \cdot 1/4\,W_i.$$

Andererseits, läßt man den Apparat mit dem angeschlossenen Generator als Empfänger arbeiten, wobei jetzt die an den „Generator" abgegebene Leistung die nutzbar zu machende Leistung darstellt, so erhalten wir eine Empfangsleistung

$$L_a = U_a^2/2 \cdot W_i$$

(U_a bedeutet hier die „Geschwindigkeitsamplitude" im verallgemeinerten Sinne, bei elektrischen Systemen eine Stromstärke).

Quadrieren wir die Beziehung (8) und drücken U_a^2 und F_e^2 durch L_a und L_i aus, so erhalten wir, unter den Voraussetzungen, unter denen Gleichung (8) gilt:

$$L_a/K_a = \lambda^2/R^2 \cdot K_e/L_i.$$

Hier wird man das Verhältnis L_a/K_a als das „Absorptionsvermögen pro Einheitswinkel der auffallenden Strahlung" zu bezeichnen haben; wir bezeichnen dies Absorptionsvermögen mit $\mathfrak{a}$.

$$\mathfrak{a} = L_a/K_a.$$

Entsprechend haben wir die Größe

$$\mathfrak{e} = K_e/L_i$$

als Winkelemissionsvermögen des Apparates für die betrachtete Richtung zu bezeichnen. Mit diesen Bezeichnungen wird:

$$\mathfrak{a} = \lambda^2/R^2 \cdot \mathfrak{e}. \qquad (10)$$

Das ist die energetische Form des Tiefempfangsgesetzes. Es sagt aus:

„Ein beliebiger akustischer Strahler, dessen Verhalten linear, und durch eine einzige Koordinate bestimmbar, ist, vermag aus der Winkeleinheit einer auf ihn auftreffenden Quasikugelwelle seitlich konstanter Intensität, mit der Wellenlänge λ, nur einen im Verhältnis λ^2/R^2 kleineren Betrag von Energie zu absorbieren, als er in Richtung des Zentrums dieser Kugelwelle unter dem Einheitswinkel (in einer fortschreitenden Welle, die dort den Radius R besitzt) zu entsenden vermag."

Weitere Konsequenzen dieses Gesetzes, die besonders für die Frage der optimalen Absorptionsfähigkeit eines Strahlers von Bedeutung sind, ergeben sich, indem man die emittierte Leistung K_e durch $L_e \Omega$ ausdrückt und entsprechend anstatt des Winkel-Emissionsvermögens das Gesamtemissionsvermögen η einführt:

$$\eta = L_e/L_i.$$

Es wird dann

$$\mathfrak{e} = \eta/\Omega,$$

und wir erhalten das Gesetz

$$\mathfrak{a} = \lambda^2/R^2 \cdot \eta/\Omega. \tag{11}$$

Da η seiner Definition nach höchstens $= 1$ sein kann, ergibt sich hieraus eine ganz allgemeine obere Grenze des Absorptionsvermögens eines Einkoordinaten-Strahlers für eine auftreffende Quasi-Kugelwelle:

$$\mathfrak{a} \leqq \lambda^2/R^2 \cdot 1/\Omega. \tag{12}$$

„Das Winkelabsorptionsvermögen eines Einkoordinaten-Strahlers für eine Quasi-Kugelwelle ist immer kleiner als das Quadrat des Verhältnisses der Wellenlänge zum Emissionsradius für den scheinbaren Ausgangspunkt der auftreffenden Welle, multipliziert mit der Richtungskonzentration der Emissionswelle für die betreffende Richtung".

Das hierdurch aufgezeigte Optimum für $\mathfrak{a}$ ist, wie man sieht, bei gegebener Frequenz kein absolutes, sondern hängt zunächst dadurch von den Eigenschaften des Mediums ab, daß es dem Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen in dem betreffenden Medium proportional ist. Gering sind, in größerer Entfernung, die Möglichkeiten, R zu variieren, gewissermaßen unbegrenzt dagegen die Möglichkeiten der Verkleinerung von Ω, also der Benutzung des Richtungsempfanges.

Das bedeutsamste ist jedoch, daß das Optimum des Absorptionsvermögens quadratisch mit der Wellenlänge zunimmt, also quadratisch mit der Frequenz abnimmt. Wir haben darin wohl die anschaulichste Aussage des Tief-Empfangsgesetzes vor uns. Einschränkend muß allerdings hervorgehoben werden, daß diese Aussage nur dann gilt, wenn die durch Ω gegebene Richtungsverteilung der Emission von der Wellenlänge unabhängig ist, was in vielen Fällen, aber keineswegs immer der Fall sein wird.

Führen wir schließlich noch die für den Fernempfang gültige Annahme ein, daß R gleich der Entfernung AB' gesetzt werden kann, so daß $K_a/R^2 = S_a$ wird, und bezeichnen wir das Verhältnis

$$L_a/S_a = \alpha$$

als Flächenabsorptionsvermögen des Apparates A, d. h. als Absorption, bezogen auf die pro Flächeneinheit zugestrahlte Energie der auftreffenden Welle, so erhalten wir statt (10), (11) und (12) die Beziehungen:

$$\alpha/\lambda^2 = \varepsilon \tag{10a}$$

$$\alpha/\lambda^2 = \eta/\Omega \tag{11a}$$

$$\alpha/\lambda^2 \leqq 1/\Omega \tag{12a}$$

„Ein Einkoordinatenstrahler absorbiert bei Fernempfang einer Quasi-Kugelwelle aus der pro Wellenlängenquadrat zugestrahlten Energie denselben Bruchteil, den er in Richtung der auftreffenden Welle von der in ihm verfügbaren Energie entsendet."

„Das auf die zugestrahlte Energie pro Wellenlängenquadrat bezogene Absorptionsvermögen eines Einkoordinatenstrahlers ist gleich dem Gesamtemissionsvermögen des Strahlers, multipliziert mit der Richtungskonzentration bei Emission für die Richtung der betreffenden Welle."

„Das maximale Absorptionsvermögen, bezogen auf die pro Wellenlängenquadrat zugestrahlte Energie, das ein Einkoordinatenstrahler überhaupt haben kann, ist gleich der Winkelkonzentration bei Emission für die betreffende Richtung."

Alle diese Sätze gelten, unabhängig von dem Verhältnis der Apparatdimensionen zur Wellenlänge, nur unter der Voraussetzung, daß man es bei Absorption und Emission mit den Bedingungen des Fernempfangs und der Fernsendung zu tun hat.

10. Anhangsweise möge noch gezeigt werden, daß nicht nur bei der Ausbreitung von Wellen, sondern ganz allgemein unter den Voraussetzungen des Reziprozitätstheorems eine Einkleidung der Rayleighschen Aussagen in energetisches Gewand möglich ist; ein Umstand, der deshalb hervorgehoben werden soll, weil er vielleicht zu einer einfacheren Formulierung und damit größerer Popularität der so nützlichen Rayleighschen Sätze beitragen kann.

Sind W und W'' zwei Scheinwiderstände irgendwelcher Art, die in den elektrischen oder mechanischen Einkoordinatenkreisen (F, U) und (G, V) auftreten, die wir in § 2 betrachteten, so folgt aus Gleichung (2) in der in § 9 notierten Formulierung (2 b) sofort:

$$\frac{U_a^{\,2}/2\,W}{G_a^{\,2}/2\,.\,1/4\,W''} = \frac{V_a^{\,2}/_2\,W''}{F_e^{\,2}/2\,.\,1/4\,W}. \tag{13}$$

Sind nun W und W'' Wattwiderstände der beiden Kreise und speziell diejenigen Widerstände, die bei Sendung als innere Widerstände des die Emission anregenden Generators aufzufassen sind, und bezeichnen wir mit L_a und L_a' die von den beiden Kreisen in diesen Widerständen bei Empfang nutzbar gemachten Leistungen, während L_i und L_i' die von den beiden Generatoren maximal abgebbaren Leistungen bedeuten, so folgt aus (13) offenbar:

$$L_a/L_i' = L_a'/L_i. \tag{14}$$

Sinngemäß wird man hier die linke Seite als das Absorptionsvermögen des ersten Kreises für eine Erregung vom zweiten Kreise aus bezeichnen,

während die rechte Seite des Absorptionsvermögen des zweiten Kreises für eine Erregung vom ersten Kreise aus bedeutet. Man gelangt so zu der Aussage:

„Das gegenseitige Absorptionsvermögen zweier beliebiger unter den Voraussetzungen des Reziprozitätstheorems irgendwie direkt oder indirekt miteinander gekoppelter Einkoordinaten-Gebilde ist das gleiche, mag die Sendung von dem einen oder dem anderen Gebilde ausgehen".

Handelt es sich um Gebilde, die miteinander nur in loser Wechselwirkung stehen, z. B. um zwei voneinander entfernte Strahler in einem elastischen Medium, so werden außer den Größen L_i und L_i' auch noch weitere jeweils von den anderen Gebilden unabhängige Leistungsgrößen L und L' zu definieren sein, die den Vorgang in größerer Nähe des anderen Gebildes charakterisieren als die Größen L_i und L_i'. Gleichviel welcher Art diese Zwischengrößen sind, man wird immer setzen können:

$$\frac{L_a/L'}{L/L_i} = \frac{L_a'/L}{L'/L_i}. \tag{15}$$

Hier wird man L/L_i und L'/L_i' immer als eine Art Emissionsvermögen ε und ε' der beiden Gebilde ansprechen können, während das Verhältnis L_a/L' und L_a'/L als Absorptionsvermögen α und α' der beiden Gebilde, bezogen auf eine für die absorbierte Leistung in direkterer Weise maßgebende Größe, aufzufassen ist. In diesem Sinne wird man (15) so formulieren können:

$$\alpha/\varepsilon = \alpha'/\varepsilon'. \tag{15a}$$

In Worten: Innerhalb der Grenzen des Reziprozitätstheorems verhält sich das Absorptionsvermögen eines Gebildes für eine von einem anderen Gebilde herrührende „Störung" zu dem Emissionsvermögen des Gebildes in bezug auf eine das andere Gebilde erregende Störung ebenso wie sich die entsprechenden Größen für das andere Gebilde verhalten.

Indem man in dieser Beziehung $L' = K_a$, $L = K_e$ setzt und den Ausdruck L', sowie das Verhältnis K_e/L unter der Voraussetzung berechnet, daß das zweite Gebilde ein unendlich kleiner Kugelstrahler ist, bei dem das Verhältnis von Geschwindigkeit und Kraft überwiegend durch innere Reibung bedingt ist, gelangt man direkt zu der energetischen Formulierung (9) des Tiefempfangsgesetzes. In der Tat ist dies der erste Weg gewesen, auf dem ich dieses Gesetz gefunden habe, und die energetische Formulierung die erste Formulierung dieses Gesetzes. Die Gründe, die mich in der vorstehenden Darstellung zum Abweichen von diesem Wege veranlaßt haben, und die teils in der größeren Allgemeinheit

und präziseren Formulierbarkeit der Voraussetzungen, teils in der direkteren Anwendbarkeit der auf diese Weise gefundenen Formeln liegen, habe ich schon in der Einleitung erwähnt.

II. Akustische Anwendungen.

11. Das Tiefempfangsgesetz in der allgemeinen linearen Empfangskraft-Formulierung (3) kann dazu benutzt werden, um folgende rein akustische Aufgabe zu behandeln: gegeben ein System fester Körper (Empfangsapparat, Trichter, starre Wände), auf das in einem homogenen Schallmedium (Luft) eine Quasi-Kugelwelle von bestimmter Periode mit dem scheinbaren Ausgangspunkt B' auftrifft. Wie groß ist an jeder Stelle der Oberfläche dieser festen Körper die von der Quasi-Kugelwelle hervorgerufene Druckamplitude?

Man greift ein kleines Stück σ der Oberfläche der festen Körper heraus und betrachtet dieses Stück in Gedanken (virtuell) als normal zu seiner Oberfläche verschiebbar. Die Amplitude der auf dieses Oberflächenelement wirkenden Kraft ist dann gleich der dort beim Empfang herrschenden Druckamplitude P, multipliziert mit σ. Nach (3) gilt also:

$$P/\sqrt{K_a} = 2\lambda \frac{\Pi/\sigma \cdot \sqrt{2/a\varrho}}{U_e}, \tag{16}$$

und falls die von σ emittierte Welle in B' als fortschreitende Kugelwelle mit dem Radius R und der Winkelintensität K_e angesehen werden kann, nach (5):

$$P/\sqrt{K_a} = 4\lambda/R \frac{\sqrt{K}/\sigma}{U_e}. \tag{16a}$$

Hierbei bedeutet U_e eine beliebige Geschwindigkeitsamplitude, die man dem Oberflächenelement, bei Sendung, normal zu seiner Oberfläche erteilt denkt; Π ist die im scheinbaren Ausgangszentrum der auftreffenden Kugelwelle (gegebenenfalls in einem idealisierten System) bei der Sendung U_e auftretende Druckamplitude, die natürlich von der Ordnung σ klein ist, so daß Π/σ endlich ist. Man kann also hiernach P an jeder Oberflächenstelle der festen Körper bestimmen, indem man die Oberfläche gewissermaßen auf ihre Sendeeigenschaften für den Punkt B' abtastet[1]).

[1]) Dieses Verfahren ist übrigens nicht an die Annahme gebunden, daß die festen Körper, außerhalb der betrachteten Oberflächenstelle a, bei Sendung als starr zu betrachten sind; vielmehr können sie dabei selbst sekundär in beliebige oszillatorische Bewegung gesetzt werden.

Gleichung (16) und (16a) gilt nicht nur für unendlich kleine σ, sondern innerhalb endlicher Oberflächengebiete Σ, sofern nur P in diesen Gebieten als konstant angesehen werden kann. Bedingung dafür ist, daß die Dimensionen der betrachteten Oberfläche Σ klein sind gegen die Wellenlängen im Schallmedium, oder genauer: gegen denjenigen Teil der Wellenlänge, innerhalb dessen in der fortschreitenden Welle die Druck- und Geschwindigkeitsamplituden noch einigermaßen als konstant angesehen werden können; diese Länge, die man als „Phasenlänge" bezeichnen kann, definiert man am besten durch $\lambda/2\pi = l$, da diese Größe in allen akustischen Problemen als entscheidende Dimensionsgröße auftritt. Die Geschwindigkeit innerhalb eines solchen endlichen Oberflächenelements muß hierbei überall von der gleichen Größe und an jedem Punkte normal zu der Oberfläche angenommen werden [1]). Wir erhalten dann unter den Voraussetzungen von (16a):

$$P/\sqrt{K_a} = 4\,\lambda/R\,\frac{\sqrt{K_e/\Sigma}}{U_e}. \tag{16b}$$

Manchmal ist jedoch auch von Interesse die resultierende Kraftamplitude, die auf eine Oberfläche wirkt, welche größer als die Phasenlänge der betreffenden Welle ist (Fall einer größeren ebenen Membran). In diesem Falle hat man die allgemeine Gleichung (3) bzw. (5) anzuwenden und bei Sendung wieder die Oberfläche überall mit der gleichen Amplitude U_e bewegt anzunehmen.

Will man jedoch umgekehrt aus einem bekannten oder leicht berechenbaren Verhalten der auftreffenden Welle auf Emissionseigenschaften einer größeren Fläche schließen (z. B. für eine begrenzte ebene Membran in starrer Wand sind die Drucke beim Auftreffen einer Quasikugelwelle leicht angebbar, während die Berechnung der Emission größere Schwierigkeiten bereitet), so muß man die resultierende Kraft F_a durch die zunächst gegebenen Einzeldruckamplituden P an den verschiedenen Stellen der Oberfläche ausdrücken. Zu diesem Zwecke greift man einen beliebigen Punkt O der betreffenden Oberfläche heraus (bei den lösbaren Problemen wird es immer ein irgendwie geometrisch ausgezeichneter Punkt sein), bezeichnet die dort herrschende Druckamplitude mit P_0 und bildet, unter Benutzung komplexer Symbole, für irgend einen anderen Punkt der Oberfläche, mit der relativ zu P_0 komplexen Druckamplitude $\mathfrak{P}$, das komplexe Verhältnis

$$\mathfrak{P}/P_0 = \mu.$$

[1]) Sonst wird $P\Sigma$ nicht die Kraft.

Die Gesamtkraft auf die Oberfläche drückt sich dann aus als Absolutbetrag des Integrals

$$F = P_0 \left| \int \mu \, d\sigma \right|. \tag{17}$$

Führt man hier die Größe $F/\Sigma = \overline{P}$ als mittlere wirksame Druckamplitude über der Membran[1]) ein, so erhält Gleichung (5) die Form:

$$\overline{P}/\sqrt{\overline{K_a}} = 4\,\lambda/R \, \frac{\sqrt{\overline{K_e}/\Sigma}}{U_e}. \tag{16c}$$

Eine weitere in der Praxis vorkommende Verallgemeinerung ist die, daß die Membran einen irgendwie geformten starren Körper bildet, dessen Punkte sich zwar überall mit gleicher Geschwindigkeit (Amplitude U) bewegen, dessen Geschwindigkeitsamplituden normal zur Oberfläche jedoch, entsprechend der Form des starren Körpers, an den verschiedenen Oberflächenpunkten einen verschiedenen Betrag, normal zur Oberfläche, haben. Ist ϑ der Winkel der Normale an irgend einer Stelle der Oberfläche mit der Richtung der oszillierenden Bewegung der starren Membran, so ist in diesen Fällen offenbar die wirkende Kraft[2])

$$F = P_0 \left| \int \mu \cos\vartheta \, d\sigma \right|, \tag{17a}$$

wobei es wegen $P_0 \mu = \mathfrak{P}$ (nach Größe und Phase) für den Absolutbetrag von F offenbar gleichgültig ist, welchen Punkt der Oberfläche man als Bezugspunkt für die Druckamplituden herausgreift.

Eine noch wesentlich weiter reichende Verallgemeinerung, die wir, da wir kein Beispiel dafür bringen, nur kurz erwähnen wollen, besteht darin, daß man die Membran als elastischen Körper (mit inneren Fortpflanzungsvorgängen, Reibungseffekten usw.) behandelt, dabei jedoch, um die Reziprozitätsbetrachtungen anwenden und die praktisch wichtigen Fälle behandeln zu können, annimmt, daß alle an der Membran angreifenden Kraftwirkungen, bei Sendung, von einer einzigen Koordinate ausgehen, oder, bei Empfang, schließlich auf die Bewegung einer einzigen Koordinate übertragen werden. (Beispiel: Erregung einer gespannten Hauptmembran mit einem im Mittelpunkt angreifenden Stift; Wirkung einer elastischen Eisenmembran auf einen linearen elektrischen Stromkreis.) In diesem Falle hat man, um den Zusammenhang der an der

---

[1]) Der Ausdruck „Membran" ist nur der Anschaulichkeit halber gewählt; er soll an sich keinerlei beschränkende Annahmen in bezug auf die Form und Bewegungsart des betreffenden beweglichen Teiles des Festsystems enthalten.

[2]) Wir sehen bei diesen Überlegungen von Reibungskräften der Luft ab, die Kraftkomponenten parallel zur Oberfläche ergeben könnten.

Membran angreifenden Luftdruckamplitude P mit der Kraft F an der betreffenden Koordinate aufzeigen zu können, für jedes Element der Oberfläche ein komplexes Verhältnis ξ zu bestimmen, welches angibt, wie sich, der Amplitude und Phase nach, eine an der Koordinate angreifende Teilkraft $\Phi d\sigma$ zu der Druckamplitude $P d\sigma$, die über einem Oberflächenelement herrscht, verhält, falls alle anderen Kräfte und Drucke $= 0$ sind. Dann erhält die Gesamtkraftamplitude offenbar den Betrag:

$$F = P_0 \left| \int \xi \mu \, d\sigma \right|, \tag{17b}$$

wobei wieder der Oberflächenpunkt O, auf den man P_0 und die komplexen Druckamplitudenverhältnisse μ bezieht, für den Absolutbetrag von F belanglos ist. Wichtig ist hier der Spezialfall der wenig gedämpften Eigenschwingung (Grundschwingung oder Oberschwingung) der Membran, wo, auch bei Empfang, die Bewegungsart der Membran, unabhängig von der Verteilung der wirksamen Kraft, vorgeschrieben ist. In diesem Falle ist ξ nach Amplitude und Phase einfach gleich dem Verhältnis $\varkappa$ der normal gerichteten Geschwindigkeitsamplitude des betreffenden Oberflächenelements zu der Amplitude der die Bewegung der Membran veranlassenden oder aufnehmenden Arbeitskoordinate:

$$F = P_0 \left| \int \varkappa \mu d\sigma \right|.$$

12. Als erste spezielle Anwendung geben wir die Theorie der Wirkungsweise des Hörrohres oder Mikrophonempfangstrichters unter den Bedingungen, bei denen die Theorie des Sprachrohres (Lautsprechertrichters) zu relativ einfachen Gesetzmäßigkeiten führt. Es wird die Druckamplitude P auf dem Grunde des Trichters in Abhängigkeit von der Druckamplitude P_a der freien auftreffenden Welle bestimmt; wir denken uns den Trichter auf seinem Grunde durch eine gegen alle untersuchten Wellenlängen kleine flache Membran abgeschlossen, die jedoch bei der Rechnung als Teil einer (pulsierenden) Kugelfläche approximiert werde [1]).

a) Unendlich langer konischer Trichter mit starren Wänden. Es werde eine Welle empfangen, die von einem Kugelstrahler B ausgehe,

---

[1]) In Fällen, wo außerdem — was bei sehr spitzwinkligen Trichtern an sich nicht aus der obigen Voraussetzung folgen würde — die Entfernung der Membran von der (gedachten) Trichterspitze klein gegen λ ist und auch klein gegen die Entfernung der Membran von dem zu betrachtenden Kugelstrahler B, gelten die im folgenden für M gefundenen Verhältnisse ganz allgemein für die Druckamplitude „auf dem Trichtergrund", unabhängig davon, wo die Membran liegt (innerhalb dieses Gebietes) und wie sie geformt ist.

der sich irgendwo innerhalb des Trichterkonus befindet (Fig. 4). Wie ist das Druckverhältnis P/P_a?

Bei Emission hat die vom Trichtergrund ausgehende Welle den Charakter einer Kugelwelle; die pro Winkeleinheit der Emissionskugelwelle mitgeführte Energie ist innerhalb des Trichters überall[1]) konstant:

$$K_e = R_0^2\, a\, \varrho/2\, .\, U_e^2\, \frac{1}{1 + (l/R_0)}.$$

Hierbei bedeutet R_0 die Entfernung der flachen Membran von der Trichterspitze; R_0 ist identisch mit dem Divergenzradius der von M ausgehenden Welle[2]). l verwenden wir wieder als Bezeichnung für die Phasenlänge $\lambda/2\pi$ im Schallmedium.

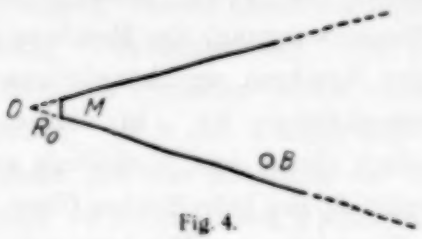


Fig. 4.

K_a drücken wir aus durch eine bei diesem Problem ausgezeichnete Druckamplitude, nämlich die Druckamplitude P_a, die an der Membran M von dem freien Kugelstrahler B hervorgerufen werden würde, wenn M und der Trichter nicht da wäre. Die Entfernung BM bezeichnen wir mit h; zu dem Radius R der von M emittierten Kugelwelle in B besteht die Beziehung: $h = R - R_0$. Es ist (vgl. S. 13).

$$K_a = h^2\, P_a^2/2\, a\, \varrho.$$

Die Membrankraftamplitude F, die durch die auffallende Welle hervorgerufen wird, ist gleich der Druckamplitude P mal der Membranfläche Σ, die durch $R_0^2\, \Omega_T$ (Ω_T räumlicher Trichterwinkel) ausgedrückt werden kann:

$$\Sigma = R_0^2\, \Omega_T.$$

Folglich wird nach (16b)

$$P/(P_a\, h \sqrt{1/2a\varrho}) = 4\, \lambda/R \cdot \frac{R_0 \sqrt{a\varrho/2}\, U_e \,.\, 1/\sqrt{1 + (l/R_0)^2}\,.\, 1/\Sigma}{U_e},$$

also, nach Einsetzen von $R_0 + h$ statt R und Ausrechnung:

$$P/P_a = 4\pi/\Omega_T\,.\, h/(R_0 + h)\,.\, l/\sqrt{R_0^2 + l^2}. \qquad (18)$$

Hiernach ist bei genügend kleinem Divergenzradius ($R_0 \ll l$, $R_0 \ll h$)

[1]) Unter Vernachlässigung der räumlich wenig ausgedehnten Reibungsgebiete in unmittelbarer Nähe der Trichterwände.

[2]) W. Schottky, Elektr. Nachr.-Techn. **2**, 160, 1925.

die Druckverstärkung des unendlich langen konischen[1]) Trichters beim Empfang einer Kugelwelle von allem anderen unabhängig und allein durch das reziproke Verhältnis des Trichterwinkels zur Vollkugel gegeben. Die Grenzfälle der starren Ebene ($\Omega_T = 2\pi$) und der freien Ausbreitung ($\Omega_T = 4\pi$) ergeben sich ohne weiteres als Spezialfälle. Ist dagegen $R_0 > l$ (vgl. die Anmerkung auf S. 25), so zeigt die Druckverstärkung einen Gang proportional der Wellenlänge und ist im übrigen vorwiegend durch die kleinere der beiden Größen R_0 und h bestimmt. Der Grenzfall der durch einen Stempel abgeschlossenen Röhre von gegen die Wellenlänge kleinem Durchmesser ergibt sich aus (18) ohne weiteres, indem man $\Omega_T R_0^2$ in diesem Falle gleich der Stempeloberfläche Σ setzt und dann zur Grenze $R_0 = \infty$ übergeht:

$$P/P_a = \frac{2h\lambda}{\Sigma} \text{ (Zylinder mit Stempel).} \qquad (18a)$$

Diese Wirkung ist also auch proportional der Wellenlänge. Dieselbe Wirkung zeigt übrigens nach (18) auch einen Trichter mit endlichem R_0, falls nur $r \gg h$ und $\gg l$ ist.

Alle diese Resultate gelten nur unter der Bedingung, daß die auf den Trichter auftreffende Schallwelle überall da, wo sie zum erstenmal auf den Trichter (oder die Membran) auftrifft, bereits den Charakter einer zentralsymmetrischen Kugelwelle besitzen. Für Strahler mit anderen Eigenschaften gelten andere Druckverstärkungsgesetze.

Die Einschränkung, daß die Membrandimension klein gegen die Wellenlänge sein soll, kann jedoch fallen gelassen und durch andere einfache Annahmen ersetzt werden. Nimmt man die Membran beliebig groß, jedoch als Teil einer Kugeloberfläche von dem Radius R_0 um die Trichterspitze als Zentrum an, so gilt (18) in gleicher Weise; nur ist, nach (16c), statt des lokalen Druckes der Mittelwert der Druckamplitude P längs dieser ganzen Kugelmembran zu nehmen. Eine gewisse Bedeutung hat hier der Spezialfall $\Omega_T = 4\pi$; es ist mit Hilfe von (18) ohne weiteres möglich, den Mittelwert der Druckamplitude zu bestimmen, die eine Kugelwelle an einer starren Vollkugel von beliebigem Radius hervorruft. Eine andere Anwendung betrifft die Rayleighsche Röhre (vgl. § 5); unabhängig davon, ob der in der Röhre wirksam gedachte Kugelstrahler B mit Perioden unterhalb oder oberhalb der Transversalgrund-

[1]) „Konisch" bedeutet hier nicht, daß es sich um einen Kreiskegel handeln muß, sondern nur, daß die Trichterwände sich durch Bewegung eines von der Spitze ausgehenden Fahrstrahles entstanden denken lassen müssen.

periode strahlt, ist der Mittelwert des Druckes, der von ihm über einem starren die Röhre ausfüllenden Stempel (A) erzeugt wird, durch (18a) gegeben[1]). Auch dieses Resultat ist jedoch auf Kugelstrahler beschränkt.

Wie man in all diesen Fällen von der Druckverteilung über der unbeweglichen Membran durch Hinzufügen von Sekundärwirkungen zu dem Schallfeld über beweglichen Membranen übergehen kann, ist bekannt. Von praktischem Interesse ist hier vielleicht der Spezialfall, in dem die am Grunde des Trichters angebrachte (gegen die Wellenlänge kleine) Membran masselos und reibungslos gedacht wird, so daß nur die Rückwirkungen der umgebenden Luft, die wesentlich durch die Rückwirkungen der in den Trichter hinein rückwärts entsandten Kugelwelle bedingt sein werden, die Bewegung bestimmen. Man erhält auf diese Weise die Druck- und Geschwindigkeitsamplitude der Luft in einem offenen Trichterende, was z. B. für die Untersuchung der Wirkung des Kathodophons von Engl, Vogt und Massolle[2]) von maßgebender Bedeutung sein dürfte.

b) Endlicher konischer Trichter. Es werde eine Welle empfangen, deren Wellenlänge klein gegen den Mündungsdurchmesser des Trichters sei und die von einem außerhalb des Trichters, aber sonst beliebig gelegenen Strahler ausgehe. Die Winkelintensität der Welle sei innerhalb des von der Trichtermündung aus der Welle ausgeschnittenen Wellenbereiches als konstant anzunehmen; das scheinbare Zentrum dieser Quasikugelwelle sei der Punkt B. Wie ist für eine auf dem Trichtergrunde befindliche, gegen die Wellenlänge kleine Membran das Verhältnis P/P_a?

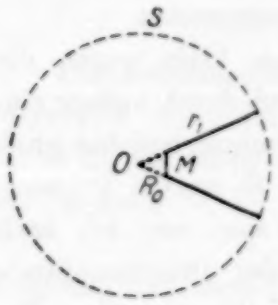


Fig. 5.

Wegen der vorausgesetzten Beziehung zwischen Mündungsradius und Wellenlänge kann bei Emission die an der Trichtermündung reflektierte Welle in erster Näherung vernachlässigt werden. Der Ausbreitungsvorgang ist derart, daß er in dem Teile der von O ausgehenden Kugelfläche S (Fig. 5). der die Trichtermündung bedeckt, als Teil einer von O ausgehenden Kugelwelle

[1]) Die Röhre gehört hierbei zur „wirksamen Umgebung" von A. Infolgedessen ist K_a und P_a für die freie Kugelwelle des Strahlers B zu berechnen; andererseits haben wir bei der Emission von A aus innerhalb der Röhre einen fortschreitenden (ebenen) Wellenzug, so daß die Voraussetzungen zur Anwendung von (5) und damit (18) gegeben sind.

[2]) D. R.-P. Nr. 350 500.

aufgefaßt werden kann, während der Rest dieser Kugelfläche als störungsfrei angenommen werden kann.

Dann läßt sich die von dem Trichter nach außen emittierte Welle auf Grund des Huygens-Kirchhoffschen Prinzips in Strenge berechnen, insbesondere findet man, daß man in größerer Entfernung (Gebiet der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen) fortschreitende Wellen hat, deren K_e in Abhängigkeit von der Membrangeschwindigkeit U_e auf dem Trichtergrunde für jede Richtung angebbar ist. Die Verteilung von K_e ist derart, daß auf der Achse des Trichters dieselbe Intensität herrscht, als ob sich die aus dem Trichter austretende Welle weiter als Kugelwelle ausgebreitet hätte; dieselbe Intensität (innerhalb 30 Proz.) herrscht noch bis zu einer Zone, deren Begrenzungsstrahlen mit dem Randstrahl des Trichters Winkel von der Größe $\sqrt{\lambda/8 r_1}$ (r_1 Radius der Kugeloberfläche der austretenden Welle in der Trichtermündung) bilden; darüber hinaus findet, unter Interferenzschwankungen, ein rascher Abfall der Intensität statt.

Für das scheinbare Ausgangszentrum B einer auf dem Trichter auffallenden Quasikugelwelle, das innerhalb dieser Mittelzone zu liegen scheint, kann maa nach dem Obigen (mit praktisch hinreichender Genauigkeit) K_e so berechnen, als ob es sich um einen unendlich langen Trichter handelte; die übrigen Beziehungen unter A gelten ebenfalls in der gleichen Weise, so daß die Beziehung (18) auch in diesem Falle die Druckverstärkung des Trichters angibt; wegen $h \gg R_0$ [1]) jetzt in der vereinfachten Form:

$$P/P_a = 4\pi/\Omega_T \cdot 1/\sqrt{1 + (R_0/l)^2}. \qquad (18\,b)$$

Wie man sieht, ist auch in diesem Falle die druckverstärkende Wirkung des Trichters nur dann von der Frequenz unabhängig, wenn $R_0 \ll l$, also der Trichter nicht zu spitzwinklig und die Membran nicht zu weit von seiner Spitze entfernt ist; anderenfalls findet ein Absinken der verstärkenden Wirkung proportional l/R_0 bei hohen Frequenzen statt.

Räumlich ist die verstärkende Wirkung eines solchen Trichters ebenso wie die seiner Emission auf die erwähnte Mittelzone des von den verlängerten Randstrahlen des Trichters umschlossenen Gebietes beschränkt. Falls λ nicht sehr klein gegen r_1 ist, wird man auch die in diesem Falle bei Emission auftretenden Beugungserscheinungen (Maxima und Minima in der Nähe der verlängerten Randstrahlen) in den Absorptionseigenschaften wiederfinden.

[1]) Der Fall $h \gtrsim R_0$ unterscheidet sich praktisch nicht von dem Fall des unendlich langen Trichters, hat also kein spezielles Interesse.

Die unter a) betrachteten Verallgemeinerungen lassen sich auch auf den Fall b) anwenden.

Damit ist die Theorie des konischen Hörrohrs und Mikrophon-Empfangstrichters gegeben, soweit sie sich ohne Berücksichtigung der an der Trichtermündung auftretenden Reflexionen, d. h. ohne Berücksichtigung der Resonanzeigenschaften dieser Trichter aufstellen läßt. Die Behandlung der Resonanzeffekte würde hier zu weit führen.

Bei der Anwendung der gewonnenen Resultate ist noch zu berücksichtigen, daß an dem trichterlosen Apparat (Mikrophon, Ohr) nicht in Strenge die Druckamplituden der freien Welle wirksam sind, sondern daß der trichterlose Apparat selbst ein Hindernis für die auftreffenden Wellen darstellt, das eine Verstärkung der freien Druckamplituden bewirken kann. Hier wird es sich jedoch bei Apparaten, die der Schallwelle eine konvexe Krümmung zukehren, höchstens um die Reflexionsverstärkung im Verhältnis 2 zu 1 handeln können. Der berechnete Druckverstärkungsfaktor gibt also angenähert die durch Ansetzen des Trichters bewirkte Verstärkung wieder. Man sieht, daß man eine frequenzgetreue Verstärkung durch einen Empfangstrichter nur erhält, wenn man dafür sorgt, daß bis zu den höchsten gebrauchten Frequenzen $R_0 < l$ wird, d. h., da etwa $l = 1$ cm die obere Grenze des wiederzugebenden Tongebietes bedeutet, wenn man die Membranfläche numerisch kleiner als Ω_T macht. Ohne die Membranfläche wirklich so klein zu machen, erreicht man übrigens dieselbe Wirkung durch einen in anderem Zusammenhang üblichen Kunstgriff, der noch besondere Vorteile bietet: Man bringt unmittelbar über der Membran eine Schalldose an, die sich in nächster Entfernung von der Membran zu dem gewünschten engen Querschnitt des Trichtergrundes verjüngt.

13. An einem anderen Beispiel möchte ich zeigen, wie man das Tiefempfangsgesetz verwenden kann, um aus einem leichter zu berechnenden Empfangsvorgang einen schwerer zu übersehenden Emissionsvorgang abzuleiten.

a) Gegeben eine gegen die Wellenlänge k l e i n e ebene Kolbenmembran in einer (gegen die Wellenlänge) großen starren Ebene. Es wird nach der Winkelintensität K_ε der Emission in verschiedenen Richtungen gefragt.

Nach (16 b) ist für Entfernungen, die nur groß gegen die Abmessungen der Membran zu sein brauchen (damit die emittierte Welle als Kugelwelle mit dem Radius R vom Mittelpunkt der Membran aus

aufgefaßt werden kann, während die empfangene Welle an der Membran gleichfalls den Radius R zu haben scheint):

$$K_e/(U_e^2\,\Sigma) = \frac{P^2}{K_a/R^2}\cdot\Sigma/16\,\lambda^2 = \frac{\Sigma}{16\,\lambda^2}\cdot P^2/P_a^2\cdot 2\,a\,\varrho.$$

Nun ist

$$P = P_a\,(1+\cos\theta),$$

wenn θ den Winkel der einfallenden Strahlrichtung mit der Normalen auf der Kolbenmembran und der starren Ebene bedeutet. Also ist:

$$\frac{K_e}{U_e^2\,\Sigma\,.\,a\,\varrho/2} = \frac{\Sigma}{\lambda^2}\left(\frac{1+\cos\theta}{2}\right)^2. \tag{19}$$

Der Gang mit der Emissionsrichtung ist hier verhältnismäßig schwach, der Gang mit der Wellenlänge jedoch sehr ausgesprochen. Die Emission wird (bei gegebener Membrangeschwindigkeit), im Verhältnis zu der durch $U_e^2\,\Sigma\,.\,a\,\varrho/2$ ausgedrückten Emission der Fläche in einen auf Σ errichteten Zylinder, desto schlechter, je tiefer die Frequenz ist.

Durch Integration über alle Richtungen der vorderen Halbkugel gewinnt man die Gesamtemission und damit die Reibungs- (Strahlungs-) Komponente des Luftwiderstandes über der Membran.

b) Die Kolbenmembran sei kreisförmig und ihr Durchmesser $2\,r_0$ groß gegen die Wellenlänge.

Für die senkrecht auftreffende Welle ist bei sehr großer Entfernung R des Punktes B[1]) die mittlere Druckamplitude der auftreffenden Welle über der Membran $\overline{P} = 2\,P_a$; da R wieder als Radius für die Wellen K_a und K_e aufgefaßt werden kann, wird entsprechend wie unter a)

$$\frac{K_e}{U_e^2\,\Sigma\,.\,a\,\varrho/2} = \frac{\Sigma}{4\,\lambda^2}\,\frac{\overline{P}^2}{P_a^2} = \frac{\Sigma}{\lambda^2}. \tag{20}$$

Dieses (an sich wohlbekannte) Resultat wird denjenigen überraschen, der annimmt, daß bei einer gegen die Wellenlänge großen ebenen Kolbenmembran auf beliebig weite Entfernungen hin das von der Membran entsandte akustische Spektrum dieselbe relative Zusammensetzung besitzen muß, wie die unmittelbar über der Membran ausgestrahlte Energie, die ja für jede Frequenz $U_e^2\,\Sigma$ proportional ist. Statt dessen finden wir in großer Entfernung eine Frequenzverzerrung gegenüber dem unmittelbar über der Kolbenmembran wirksamen Schallbilde im Verhältnis Σ/λ^2, also eine Unterdrückung der tiefen, eine Bevorzugung der hohen Frequenzen. Die genauere Erklärung für dieses Verhalten findet man, wenn man K_e für etwas gegen die Normale geneigte Richtungen studiert; je

[1]) Die Entfernung muß groß gegen r_0^2/l sein.

kleiner die Wellenlänge im Verhältnis zum Membrandurchmesser, bei desto kleinerem Winkel tritt das erste Interferenzminimum von $\overline{P}$ (und damit von K_e) und sodann der schnelle Abfall zu kleinen Werten auf. Der Schall wird also auf einen desto kleineren Winkelbereich konzentriert, je kleiner die Wellenlänge ist.

c) Die verhältnismäßig einfache Berechnung von $\overline{P}$ für schräg auftreffende quasiebene Wellen ermöglicht bei ganz beliebigen Dimensionen der Kolbenmembran im Verhältnis zur Wellenlänge eine ziemlich einfache Ermittlung der in verschiedenen Richtungen ins Unendliche emittierten Winkelintensität und damit eine andere Ableitung dieser Resultate als die von Rayleigh gegebene. Durch Integration über die Halbkugel gelangt man auf diese Weise auch zu einer neuen Berechnung der Reibungs- (Strahlungs-) Hemmung, die die Kolbenmembran durch den abgestrahlten Schall erfährt. Die Blindkomponente der Hemmung ist allerdings auf diesem Wege nicht zu ermitteln.

14. Ein drittes Beispiel soll die Anwendbarkeit der Formeln (5) und (17a) für Membranen mit räumlich verschiedener Größe ihrer normal zur Oberfläche gerichteten Geschwindigkeitsamplitude dartun. Es schließt sich praktisch unmittelbar an das soeben gefundene Resultat der frequenzverzerrenden Fernwirkung einer gegen die Wellenlänge nicht kleinen flachen Kolbenmembran an.

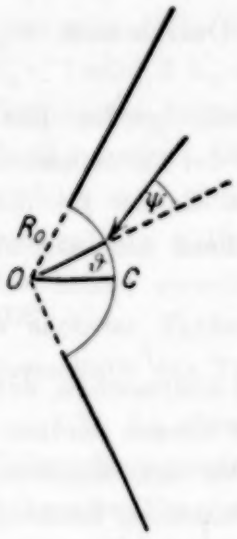


Fig. 6.

Man wird diese Frequenzverzerrung dadurch zu vermeiden versuchen, daß man die Anordnung dem Falle des konischen Trichters anähnelt, der ja bei genügend großer Mündungsfläche innerhalb eines größeren Winkelbereiches das relative Verhältnis aller Teilintensitäten auf beliebig große Entfernungen beizubehalten gestattet. Bei großen Membranen muß allerdings die Membranoberfläche in diesem Falle selbst eine der Kugelflächen des Trichters sein, der einen großen räumlichen Winkel (im Grenzfall 2π) einschließen möge (Fig. 6). Ferner muß diese Kugel in allen Teilen gleichmäßig pulsieren, d. h. ihre Radialkomponente muß überall dieselbe sein. Das läßt sich durch starre Membranen nicht realisieren. Es erhebt sich daher die Frage, wie weit die Emissionseigenschaften des Gebildes geändert werden, wenn statt dessen die die Membran bildende starre Teilkugelfläche in Richtung der Trichterachse hin und her bewegt wird.

Diese Frage läuft nach (5) und (17a) darauf hinaus, wie F geändert wird, wenn die Bewegung der Kugelmembran in der angenommenen Weise abgeändert wird. Als Bezugspunkt auf der Membran wählen wir den Frontalpunkt C. Dann ist die Amplitude der Normalgeschwindigkeit an jedem Punkt der Oberfläche bei einfach hin und her gehender Bewegung der Kugel gegeben durch $U = U_0 \cos\vartheta$, wenn ϑ der Winkel des Kugelradius mit der Trichterachse für den betreffenden Punkt ist.

Nach (17) und (17a) kommt es also darauf an, wie sich die beiden Integrale

$$\int_M \mu\, d\sigma \quad \text{und} \quad \int_M \mu \cos\vartheta\, d\sigma$$

zueinander verhalten.

Für kleine Membran- (Kugel-) Flächen ist μ längs der Membran als konstant anzunehmen und die beiden Integrale unterscheiden sich nur um einen von der Wellenlänge unabhängigen Faktor.

Für Membranflächen, die groß gegen die Wellenlänge sind, kann die von einer auftreffenden Welle (Richtung γ mit der Achse) erzeugte Druckverteilung längs der Oberfläche, die durch μ bestimmt und von der Bewegungsart der Membran unabhängig ist, aus dem Reflexionsgesetz an ebenen Flächen berechnet werden. Man erhält durch einfache Ausrechnung, bis auf einen komplexen Faktor,

$$\mu \sim \frac{1 + \cos\psi}{2}\, e^{i R_0/l \cdot (1 - \cos\psi)},$$

wobei ψ den Winkel zwischen dem variablen Radiusvektor der Kugeloberfläche und der Richtung der auffallenden Welle bedeutet.

Die beiden Integrale werden so zu Zonenintegralen[1]), die, falls $R_0 \gg l$ ist, nur in der Nähe von $\psi = 0$ wirksame Beiträge erhalten. Innerhalb kleiner Winkel ψ kann aber $\cos\vartheta$ merklich als konstant angesehen werden, so daß die beiden Integrale sich nur durch den konstanten Faktor $\cos\vartheta$, aber nicht durch ihre Wellenlängenabhängigkeit unterscheiden. Die oszillierende Membrankugelfläche unterscheidet sich also für $R_0 \gg l$ in ihrer Emissionswirkung von der pulsierenden nur dadurch, daß sie noch eine allmähliche Verminderung der Intensität von der Frontalrichtung nach den Seiten hin ergibt. Für eine oszillierende Halbkugel mit gegen die Wellenlänge großem Radius würde das zugleich

[1]) Die enge Beziehung zum Huygens-Kirchhoffschen Verfahren liegt auf der Hand. Wie der Fall der gegen die Wellenlänge kleinen Membran zeigt, erstreckt sich unsere Methode jedoch auch auf Gebiete, in denen die Randwertdarstellung versagt.

bedeuten, daß der „Trichter“ (in diesem Falle die starre Ebene) für die Ausbreitung keine merkliche Rolle mehr spielt.

So ist also weder bei hohen noch bei tiefen Frequenzen eine ins Gewicht fallende Änderung der untersuchten Integrale und damit der Emissionseigenschaften der oszillierenden gegen die pulsierende Teilkugel mit Trichterberandung zu erwarten; dasselbe dürfen wir wohl auch für das mittlere Gebiet annehmen. Damit wäre aber eine prinzipiell für größere Entfernungen und vor allem für größere Winkel brauchbare Form der Großflächenmembran gegeben.

III. Elektroakustische Anwendungen.

15. Wir wollen jetzt die allgemeine energetische Form (11) des Tiefempfangsgesetzes dazu benutzen, um aus dem rechnerisch ermittelten Sendewirkungsgrad eines elektrischen Trichterlautsprechers sein Verhalten als Empfänger in quantitativ vollständiger Weise zu bestimmen.

Gegeben sei ein umkehrbarer[1]) Lautsprecher *Ls*, der an einen Stromkreis *Q* mit der Wattkomponente Z_i seines inneren Widerstandes nach Art der Fig. 7 angeschlossen sei; der Einfachheit halber nehmen wir an, ohne Übertrager. *Q* sei entweder die Anodenseite eines mit dem wiederzugebenden Wechselstrom gespeisten Verstärkerrohres oder der Detektor einer Empfangsanlage. Bekannt sei der totale elektrisch-akustische Wirkungsgrad η der Anordnung, d. h. das Verhältnis der (bei einer bestimmten Frequenz) im ganzen akustisch abgestrahlten Leistung zu der von dem Generator *Q* bei der betreffenden Wechsel-EMK maximal abgebbaren Leistung. Gefragt wird nach dem Verhältnis V_a/P_a der an den Enden von *Q* auftretenden Spannungsamplitude im Verhältnis zu der freien Druckamplitude P_a einer auftreffenden Quasikugelwelle; dieses Verhältnis bestimmt die Empfangswirksamkeit des Apparates und muß für den idealen Apparat frequenzunabhängig sein[2]).

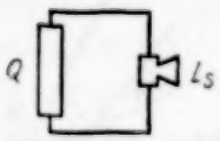


Fig. 7.

Die Beantwortung der gestellten Frage ergibt sich ohne weiteres aus Gleichung (11). a ist hier durch das Verhältnis der in *Q* absorbierten Leistung $J_a^2/2 \cdot Z_i$ zu der Winkelintensität K_a der auftreffenden Kugel-

[1]) D. h. der Apparat soll keine lokale Energiequelle enthalten, wie etwa das Kohlemikrophon oder ein Druckluftlautsprecher.

[2]) Vgl. die Vorträge über Elektroakustik des Verfassers in der Sammlung der Hertzvorträge über die wissenschaftlichen Grundlagen des Rundfunks (erscheint 1926).

welle definiert. J_a spielt die Rolle der Empfangsgeschwindigkeit U_a (vgl. § 9). Wird statt nach L_a oder J_a nach der Klemmspannung $V_a = J_a |\mathfrak{Z}_i|$ gefragt ($\mathfrak{Z}_i$ gesamte Impedanz des Apparates Q), und nach dem Verhältnis dieser Größe zu dem Drucke P_a (in Fällen, wo dieser Druck durch K_a und R eindeutig bestimmt ist), so ist, wegen

$$\frac{V_a}{P_a} = \frac{J_a |\mathfrak{Z}_i|}{\sqrt{K_a/R} \cdot \sqrt{2\,a\,\varrho}} = \frac{R \cdot |\mathfrak{Z}_i| \cdot \sqrt{2/Z_i}}{\sqrt{2\,a\,\varrho}} \cdot \sqrt{a}$$

nach Gleichung (11):

$$\frac{V_a}{P_a} = \frac{\lambda}{\sqrt{a\,\varrho}} \cdot \sqrt{\frac{|\mathfrak{Z}_i|^2}{Z_i}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \cdot \sqrt{\eta}. \tag{21}$$

Als Beispiel werde der Empfangswirkungsgrad eines Bandlautsprechers mit 3 m langem Trichter bestimmt, dessen Sendewirkungsgrad zwischen den Kreisfrequenzen $\omega_1 = 200$ und $\omega_2 = 50\,000$ unter folgenden

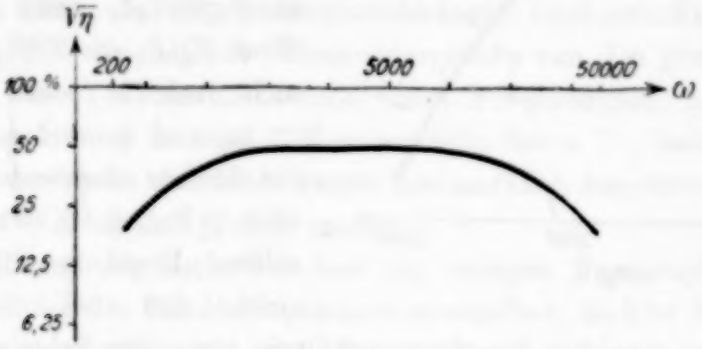


Fig. 8.

Annahmen berechnet wurde[1]): Band 10×1 cm, Dicke $10\,\mu$ Al, Anpassungswiderstand $Z_i = 0{,}054$, Phasenwiderstand 0, also $|\mathfrak{Z}_i| = Z_i$, Magnetfeld 10 000 Gauß, Trichter 3 m lang, Austrittsöffnung 100×100 cm (resultierender Divergenzradius demnach 10 cm, räumlicher Winkel Ω_T nahe $= 1/10$). Der lineare Sendewirkungsgrad $\sqrt{\eta}$ dieses Apparates ist in Fig. 8 in doppelt logarithmischer Skala (je ein Skalenteil eine Oktave) dargestellt. In dem Verhältnis V_a/P_a in (21) ist, wenn man V_a in Volt, $\mathfrak{Z}$ in Ohm rechnen will, die rechte Seite noch mit der Wurzel des Umrechnungsfaktors von Ergsekunden in Watt, also mit $10^{7/2}$ zu dividieren; man erhält, unter Einsetzung der Daten und Einführung von $2\pi a/\omega$ statt λ, für eine Quasikugelwelle, deren Zentrum in der in § 13 definierten Mittelzone des von dem Trichter beherrschten Raumes zu liegen scheint,

$$V_a/P_a = 2{,}47/\omega \cdot \sqrt{\eta} \text{ Volt pro dyn/cm}^2. \tag{21a}$$

[1]) Elektroakustik, a. a. O., Fig. 17a und b.

In Fig. 9 ist dieses Verhältnis ebenfalls in doppelt logarithmischem Maßstab gegen ω aufgetragen. Die Kurve ist eine außerordentlich sprechende Illustration des Tiefempfangsgesetzes.

Um einen Maßstab für die Beurteilung der mit diesem Apparat erreichten Absolutwerte von V_a/P_a zu geben, ist noch derjenige Wert anzugeben, der, bei dem gleichen (frequenzunabhängigen) Konzentrationswinkel Ω_T, das absolute Optimum von V_a/P_a darstellt, und zwar unter der Zusatzbedingung, daß V_a/P_a in dem ganzen Gebiet zwischen $\omega = 200$ und 50 000 frequenzunabhängig sein soll. Dieses absolute Optimum ist bei phasenlosem und frequenzunabhängigem Z_i etwa durch den Wert $V_a/P_a = 2^{14,3}$ gegeben, der sich nach (21) oder (21 a) für $\omega = \omega_2$ und $\eta = 1$ ergibt. [Auch die direkte Anwendung von (12) oder (12 a), § 10, würde zu demselben Ergebnis führen.] Man sieht, daß bei der höchsten Frequenz das erreichte Empfangsverhältnis etwa eine Zehnerpotenz unter dem absoluten Optimum liegt, bei tieferen Frequenzen jedoch, da nicht für Frequenzunabhängigkeit gesorgt ist, diesen Wert wesentlich übersteigt.

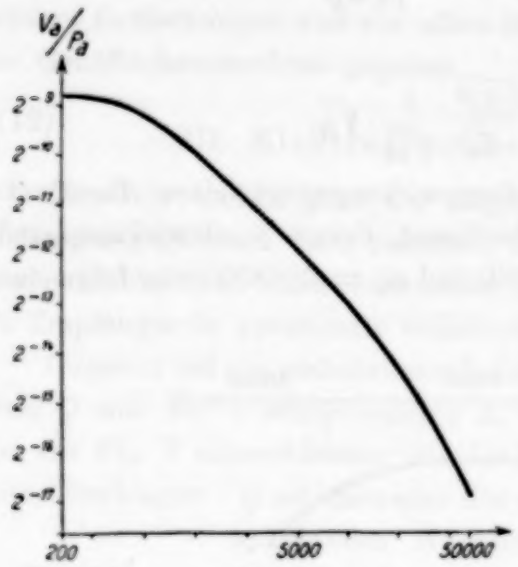


Fig. 9.

16. Praktisch schließt sich hier sofort die Frage an, wie ein derartiger stark frequenzabhängiger Empfangswirkungsgrad, ohne Änderung des Apparates selbst, in einen frequenzunabhängigen umgewandelt werden kann. Offenbar ist das nur durch Veränderung von Q möglich, womit, nach der Definition von η, zugleich η verändert wird. Man wird also hier auf eine Beziehung für den Empfangswirkungsgrad zurückgreifen, die von den Eigenschaften des benutzten Apparates A (bzw. Ls) nur diejenigen enthält, die von dem angelegten Stromkreis unabhängig sind. Solche Beziehungen haben wir in den Gleichungen (9 a) und (9 b) in § 9. Unter U_a haben wir hier die Amplitude F_a des durch die Trennungsstellen von Ls und Q hindurchfließenden Stromes zu verstehen; F_a ist die elektromotorische Kraft E_a in dem durch Ls und Q geschlossenen Stromkreis, $\mathfrak{W}_n$ und $|\mathfrak{W}|$ sind elektrische Scheinwiderstände. Wir teilen diese (komplexen) Scheinwiderstände in die Ruhwiderstände $\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{Z}_n$

die in den beiden Apparaten Q und Ls wirksam sind, wenn jede Bewegung verhindert wird, und in den in Ls auftretenden Bewegungswiderstand $\Re$, der den durch die Bewegung der Membran induzierten zusätzlichen Scheinwiderstand bedeutet. Der Nutzwiderstand ist dann offenbar ein Teil $\Re_n$ der Wattkomponente von $\Re$; $\Re_n$, $\Re$, $\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{Z}_i$ sind die Größen, die man zur Bestimmung des Sendewirkungsgrades theoretisch oder experimentell zu ermitteln hat; nur wenn diese Größen bekannt sind, können die Eigenschaften des Apparates, für Emission, als durchforscht gelten.

Indem man wieder $V_a = J_a|\mathfrak{Z}_i|$ setzt, $\mathfrak{W}_n$ und $|\mathfrak{W}|$ in der angegebenen Weise ausdrückt, und $\sqrt{K_a}$ in derselben Weise wie oben durch $P_a R/\sqrt{2 a \varrho}$ ersetzt, erhält man aus Gleichung (9 b):

$$V_a/P_a = 2\lambda/\sqrt{a\varrho} \cdot 1/\sqrt{\Omega} \cdot \sqrt{\Re_n} \, \frac{|\mathfrak{Z}_i|}{|\mathfrak{Z} + \mathfrak{Z}_i + \Re|}. \qquad (22)$$

Man sieht, daß eine Frequenzunabhängigkeit von V_a/P_a dadurch erreicht werden kann, daß $\Re_n$ frequenzunabhängig (und zweckmäßig möglichst groß gegen die anderen Scheinwiderstände von Ls) gewählt wird, während der letzte Widerstandsbruch einen Frequenzgang proportional $1/\lambda$, d. h. proportional ω zeigt. Man erreicht das z. B., indem man $\mathfrak{Z}_i$ rein induktiv ausbildet und klein gegen den merklich frequenzunabhängig zu wählenden Widerstand $\mathfrak{Z} + \Re$ macht.

Diese Lösung ist auch bei dem im vorigen Paragraphen herangezogenen Beispiel des Bandlautsprechers anwendbar, da hier $\Re_n$ in erster Näherung frequenzunabhängig ist.

Offenbar handelt es sich dabei um einen speziellen Fall einer elektrischen Kompensation eines Frequenzganges; prinzipiell könnte diese Kompensation ebensogut in einem später folgenden Kreise der ganzen elektrischen Anordnung, z. B. zwischen zwei Verstärkerröhren, vorgenommen werden. Sobald die Behandlung des Lautsprecher-Stromkreises durch Einführung frequenzabhängiger elektrischer Scheinwiderstände als möglich erkannt ist, unterscheidet sich ja in elektrischer Beziehung der direkt mit dem Apparat in Verbindung stehende Stromkreis nur allenfalls durch besondere Frequenzabhängigkeiten seiner Scheinwiderstände $\Re$ von irgend einem anderen Stromkreis der Anordnung.

17. Gewöhnlich arbeitet ein elektroakustischer Empfangsapparat in der modernen Technik auf das Gitter einer Glühkathoden-Verstärkerröhre. Die zu lösende elektroakustische Aufgabe besteht dann darin, bei gegebener freier Druckamplitude P_a der auftreffenden Welle das Verhältnis V_G/P_a möglichst frequenzunabhängig und dabei möglichst groß zu machen; V_G sei die Spannungsamplitude zwischen Gitter und Kathode der Ver-

stärkerröhre. Bei den Glühkathodenröhren mit negativer Gittervorspannung ist hierbei der Scheinwiderstand zwischen Gitter und Kathode ein überwiegend kapazitiver vom Betrag $1/\omega C_G$. [C_G Kapazität zwischen Gitter und Kathode [1]), den Zuleitungen und den Sekundärenden des eventuell benutzten Übertragers].

Die in § 16 gefundene Anordnung, welche mit dem als Beispiel herangezogenen Lautsprechertyp ein frequenzunabhängiges Verhältnis V_a/P_a ergibt, läßt sich zur Lösung dieser Aufgabe ohne weiteres benutzen. Man verwendet nur anstatt der Drossel einen Übertrager mit der gleichen Primärinduktivität: die Forderung der „möglichst großen" Spannungsamplitude wird dadurch erfüllt, daß man zur Sekundärseite gerade in einem solchen Verhältnis p hinauftransformiert, daß der Übertrager auf der Primärseite noch bei allen Frequenzen als praktisch unbelastet erscheint.

18. Allgemeiner ist jedoch folgende Frage, deren Beantwortung notwendig zu sein scheint, wenn man für die in der modernen elektroakustischen Technik bisher erreichten Resultate überhaupt einen quantitativen Beurteilungsstandard haben will. P_a ist eine nur für die ankommende Welle, nicht für den benutzten Apparat kennzeichnende Größe: C_G (in der angegebenen Bedeutung) ist nur eine Eigenschaft der Verstärkerröhre oder Verstärkerschaltung. Man wird fragen müssen: Gibt es für die an einer solchen Kapazität unter der Wirkung einer auftreffenden Welle erzeugten Spannungsamplitude V_G irgend ein angebbares absolutes Optimum, und wenn ja, wie hängt es von C_G und der Frequenz ab?

Man sieht sofort, daß, wenn es sich nur um die Aufnahme einer bestimmten Frequenz handelt, keine angebbaren Grenzen für V_G existieren, da es bei Benutzung genügend ungedämpfter und passend gekoppelter Schwingungskreise möglich ist, mit einer beliebigen Wechsel-EMK, die durch P_a erregt wird, die Spannungsschwankungen V_G an dem Kondensator C_G beliebig hoch zu treiben. Es hat also hier nur die Frage nach dem ohne Benutzung von Resonanzwirkungen erreichbaren Optimum einen Sinn. Da man bei gleichmäßiger Berücksichtigung eines größeren Frequenzgebietes auf Resonanzwirkungen verzichten muß, handelt es sich hierbei zugleich um die Frage der optimalen Empfangsgüte, welche die Bedingung erfüllen soll, in einem größeren gegebenen Frequenzgebiet von der Frequenz unabhängig zu sein.

---

[1]) Falls keine Neutrodyn-Entkopplung verwendet wird, kommt hier noch eine unter Umständen große „dynamische Kapazität" zwischen Gitter und Anode in Frage.

Zur Diskussion dieser Frage wird man zweckmäßig sogleich den Gitterkreis der Verstärkerröhre als das Einkoordinatensystem ansehen, auf das die auftreffende Welle beim Empfang wirkt. Der Unterschied gegenüber einem ohne Übertrager an den Apparat angeschlossenen Stromkreis besteht dann nur darin, daß die Scheinwiderstände $\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{R}$ andere Werte erhalten; im einfachsten Falle eines idealen Übertragers erscheinen sie z. B. im Verhältnis p^2 gegenüber dem Apparatstromkreis vergrößert, wenn im Verhältnis $1:p$ zum Gitter hinauftransformiert worden ist.

Mit Berücksichtigung dieser neuen Bedeutung von $\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{R}$ kann zur Beantwortung der gestellten Frage ohne weiteres Gleichung (22) des § 16 dienen, in der jetzt unter V_a die Gitterspannungsamplitude V_G zu verstehen ist. $\mathfrak{Z}_i$ ist, da keine Resonanzwirkungen verwendet werden sollen, $= j/\omega C_G$ zu setzen $[j = \sqrt{-1}]$. Die Aufgabe läuft dann darauf hinaus, anzugeben, welche Werte von $\mathfrak{R}$ und $\mathfrak{Z}$ den Ausdruck (22) zu einem Optimum machen und wie der Wert dieses Optimums für eine gegebene Frequenz ist.

Man erkennt ohne weiteres, daß der Ausdruck (22) dann am größten wird, wenn $\mathfrak{Z}$ und der Phasenanteil von $\mathfrak{R}$ gegen die übrigen Widerstände verschwindet. Ferner muß auch der Dämpfungsanteil von $\mathfrak{R}$ verschwinden: $\mathfrak{R}_d = 0$, $\mathfrak{R}_n = \mathfrak{R}_w$[1]). Dann reduziert sich das von den Scheinwiderständen abhängige Glied in (22) auf:

$$1/\sqrt{\mathfrak{R}_n/\mathfrak{Z}_{iph} + \mathfrak{Z}_{iph}/\mathfrak{R}_n} \qquad [\mathfrak{Z}_{iph} = 1/\omega C_G],$$

was für $\mathfrak{Z}_{iph} = \mathfrak{R}_n$ seinen maximalen Wert $1/\sqrt{2}$ ergibt. Die Forderung $\mathfrak{R}_n = \mathfrak{Z}_{iph}$ wird erfüllt, indem man mit Hilfe eines verlustlosen Übertragers, dessen Induktanzen $\omega\,\mathfrak{L}$ auf Sekundär- und Primärseite groß gegen die sonstigen Scheinwiderstände der Kreise sind, den primären Scheinwiderstand $(\mathfrak{R}_n)_{pr}$ des Apparats hinauftransformiert:

$$\mathfrak{R}_n = p^2\,(\mathfrak{R}_n)_{pr} = \mathfrak{Z}_{iph}$$

für die betreffende Frequenz. Ruh- und Phasenwiderstände des Apparats müssen nach dem Obigen gegen den Nutzwiderstand $\mathfrak{R}_n$ verschwinden.

Da günstigere Werte für V_G als der so erhaltene nicht denkbar sind, ergibt sich durch Einsetzen in (22) für jede Frequenz ω, bei Verzicht auf Resonanzwirkungen, die Bedingung:

$$V_G/P_\varrho \leqq \frac{\sqrt{2\,\lambda}}{\sqrt{a\,\varrho}} \cdot 1/\sqrt{\Omega} \cdot 1/\sqrt{\omega C_G} = \sqrt{8\,\pi^2\,a/\varrho} \cdot 1/\sqrt{\Omega} \cdot 1/\sqrt{C_G} \cdot 1/\omega^{3/2}. \quad (23)$$

[1]) Der Index w bedeutet die Wattkomponente, der Index ph die Phasenkomponente des betreffenden Widerstandes.

Diese Beziehung enthält das interessante Gesetz, daß bei einem elektroakustischen Empfangsapparat, der (ohne Relaiswirkung) auf einen Kondensator arbeitet, das günstigste Empfangsverhältnis V_G/P_a für die verschiedenen Frequenzen verschieden ist und proportional der $^3/_2$ten Potenz der Frequenz abnimmt. Ohne weiteres ergibt sich daraus, daß für einen Apparat, der in einem bestimmten Frequenzgebiet ein unabhängiges Empfangsverhältnis V_G/P_a haben soll, die absolute Grenze für den günstigsten Wert dieses Verhältnisses durch den Wert gegeben ist, den dieses Verhältnis für die höchste wiederzugebende Frequenz ω_2 annimmt. Mit Einsetzen von den Werten a und ϱ für Luft, $a = 3{,}43 \cdot 10^4$ cm, $\varrho = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ g, ergibt sich numerisch:

$$V_G/P_a = \frac{17\,500}{\omega_2^{3/2}} \cdot 1/\sqrt{\Omega} \cdot 1/\sqrt{C_G} \text{ (Empfang in Luft)}, \qquad (23\,a)$$

wobei V_G und C_G in elektrostatischen Einheiten zu rechnen sind.

Für $\omega_2 = 50\,000$ und eine Gitterkapazität $C_G = 40$ cm wird diese Grenze gleich $6{,}1 \cdot 10^{-4}/\sqrt{\Omega}$ elst. Einheiten $= 183/\sqrt{\Omega}$ Millivolt pro dyn/cm². Für eine Reihe verschiedener Mikrophontypen habe ich kürzlich das Verhältnis V_G/P_a unter der Annahme, daß Frequenzunabhängigkeit bis $\omega_2 = 50\,000$ gefordert wird und daß keine Trichterwirkungen verwendet werden, berechnet[1]). An Stelle des Optimalwertes bei fehlender Richtwirkung ($\Omega = 4\pi$), $183/\sqrt{4\pi} = 52$ mV ergeben sich folgende Werte: Elektrostatisches Mikrophon nach Sandeman[2]): 1,8 mV, Bandmikrophon im Magnetfeld von 2000 Gauß: 1,3 mV, Flachspulenmikrophon (desgl.): 0,4 mV. Man sieht hieraus, daß auch ohne Zuhilfenahme einer Richtwirkung noch wesentliche Steigerungen der Empfindlichkeit prinzipiell möglich sind. Kohlemikrophone können natürlich eine größere Empfindlichkeit haben; für ein auf $\omega_2 = 50\,000$ abgestimmtes Kohlemikrophon berechne ich V_G/P_a zu etwa 100 mV/Dyn/cm².

Verbesserungen der Empfangsgüte durch Trichterwirkung ($\Omega < 4\pi$) werden unter geeigneten Empfangsbedingungen (stark absorbierende Wände im Aufnahmeraum) bis zu etwa $\Omega = \frac{1}{2}$ möglich sein, wodurch sich das Güteoptimum unter den angenommenen Verhältnissen auf 260 mV verbessern würde[3]). Falls im Aufnahmeraum mehrfache Wandreflexionen

---

[1]) Elektroakustik, a. a. O.

[2]) Wireless W. a. Radio Rev. 1924, S. 785. Über die Betriebssicherheit dieser in den Abmessungen etwas diffizilen Type fehlen mir allerdings Unterlagen.

[3]) Es ist vielleicht noch von Interesse, zu bemerken, daß bei dem Beispiel des umgekehrten Lautsprechers, wo allerdings eine für Aufnahmezwecke zu große Richtwirkung $\Omega = {}^1{}_{10}$ vorhanden ist, ein Verhältnis $V_G/P_a = 23$ mV/Dyn/cm²

vorkommen können, wird die Trichterwirkung jedoch wesentlich reduziert, weil jetzt seitlich auftreffende Schallwellen in Frage kommen, deren Wirkung durch den Trichter verschlechtert wird. Ist die Richtung der Schallwellen in der Umgebung des Mikrophons im Mittel gleichmäßig über alle Richtungen des Raumes verteilt, und können diese Wellen als inkohärent angesehen werden, so wird offenbar anstatt mit einem bestimmten richtungsabhängigen Wert Ω beim Empfang mit einem mittleren Wert $\overline{\Omega}$ zu rechnen sein, der, unabhängig von der Trichterwirkung, $= 4\pi$ sein wird[1]).

19. Die bisher aufgestellten elektroakustischen Beziehungen zeichnen sich insofern durch eine sehr allgemeine Anwendbarkeit aus, als sie über den Charakter des mechanischen Systems (der Membran und der mit ihr bewegten Teile) gar keine über die allgemeinen Voraussetzungen des Reziprozitätstheorems hinausgehenden Annahmen enthalten. Wichtig ist besonders, daß diese Beziehungen auch dann gelten, wenn das Membransystem verschiedene oder unendlich viel Freiheitsgrade besitzt; die Membran könnte z. B. eine schlaff gespannte Haut sein, die von einer Stelle oder einem Bereich aus durch elektrische Kräfte der betrachteten Periode in Bewegung gesetzt wird. Auch das elektrische System, das in dem betreffenden Apparat die wirkenden Kräfte ausübt oder elektrische Wirkungen empfängt, braucht keine von vornherein vorgeschriebenen Strombahnen zu haben, sondern es kann in den Metallmassen des Apparats eine beliebige Verteilung der direkt oder durch Induktion erzeugten Ströme, gegenenfalls in Abhängigkeit von der Bewegungsart der Membran, angenommen werden. Notwendig ist nur, daß in dem an den Apparat angeschlossenen Stromkreis alles durch eine einzige Stromamplitude vollkommen bestimmt ist und daß, bei Sendung, die in diesem Stromkreis auftretende EMK bei gegebener Periode auch nur eine Art von Stromverteilung hervorzubringen vermag. Gilt das, so ist für das betrachtete elektrische System die Einkoordinatenvoraussetzung des Reziprozitätstheorems erfüllt, die Emission ist eindeutig durch die in dem angeschlossenen Stromkreis auftretende Wechsel-EMK gegeben, und die bei Empfang auftretenden Ströme und Spannungen in dem angeschlossenen

---

errechnet wird, falls durch rein induktive Ausgestaltung des Stromkreises (in diesem Falle der Primärseite des Übertragers) für Frequenzunabhängigkeit gesorgt wird.

[1]) Dieser Fall der gleichzeitigen Absorption aus verschiedenen Richtungen, den wir hier nur erwähnen können, wird bei den statistischen Anwendungen des Tiefempfangsgesetzes (Ann. d. Phys.) ausführlicher diskutiert.

Stromkreis sind durch die aufgestellten Beziehungen eindeutig mit den Emissionseigenschaften und K_a oder P_a verknüpft.

Für das Verständnis dieser Beziehungen und ihres Zusammenhangs mit den rein akustischen Tiefempfangsgesetzen des zweiten Abschnitts wird es indessen von Vorteil sein, wenn wir zum Schlusse in mechanischer Beziehung die Voraussetzungen etwas einschränken und annehmen, daß das Membransystem bei gegebener Periode mechanisch nur eindeutig vorgeschriebene Zustände durchlaufen kann, also mechanisch ein Einkoordinatensystem darstellt. Unter dieser Annahme ist es nämlich möglich, das elektroakustische Tiefempfangsgesetz in einen rein akustischen und einen mechanisch-elektrischen Teil zu zerlegen und den charakteristischen Frequenzgang dieses Gesetzes auf rein akustische Verhältnisse zurückzuführen, während im mechanisch-elektrischen Teil nur noch symmetrische Reziprozitätsbeziehungen eine Rolle spielen.

Wir schreiben das elektroakustische Tiefempfangsgesetz in der linearen Form (8), die wir in der Abwandlung der Gleichung (9 b) den allgemeinen Untersuchungen dieses Abschnitts (von § 17 an) zugrunde gelegt hatten:

$$J_a/\sqrt{K_a} = 4\lambda/R\,\sqrt{K_e}/E_e. \tag{24}$$

Mit dieser Form vergleichen wir die rein akustische Formulierung des Tiefempfangsgesetzes, die sich auf Gleichung (5) stützt und die wir zum Teil in Form der Gleichungen (16 a) und (16 b) unseren akustischen Untersuchungen zugrunde gelegt hatten:

$$F/\sqrt{K_a} = 4\lambda/R\,.\,\sqrt{K_e}/U_e. \tag{25}$$

Hier bedeutet, wenn die Membran sich nur so zu bewegen vermag, daß ihre Geschwindigkeit normal zur Oberfläche überall die gleiche ist, F die Amplitude der resultierenden Kraft auf die Membran unter der Wirkung der auffallenden Welle, falls die Membran starr festgehalten wird; U_e bedeutet die überall gleiche Normalgeschwindigkeit der Membran bei Sendung. Auf diesen Fall wollen wir uns hier beschränken, jedoch bemerken, daß die Betrachtung auch auf die allgemeineren in § 11 besprochenen Fälle ausgedehnt werden könnte.

Nun nehmen wir an, daß K_a in den Fällen der Gleichung (24) und (25) dasselbe sei und daß U_e und K_e in (25) dadurch zustande gekommen seien, daß die in (24) auftretende EMK auf das Membransystem wirke; wir schreiben unter dieser Voraussetzung U_a statt U_e. Dann ist auch K_e in beiden Fällen gleich; infolgedessen muß sein:

$$U_a/E_e = J_a/F_e, \tag{26}$$

wobei wir noch F_e statt F' geschrieben haben, indem wir uns im Falle der Gleichung (25) die Membran losgelassen und mit der akustisch an ihr angreifenden Kraftamplitude F, gemäß ihren mechanischen und elektrischen Hemmungen in Bewegung versetzt denken. Diese Beziehung ist nun nichts anderes, als die allgemeine Reziprozitätsbeziehung der Gleichung (2 b), angewandt auf die Wechselwirkung zwischen dem mechanischen und elektrischen System, die in dem Apparat ineinandergreifen. Denn U_a bedeutet die Amplitude einer Geschwindigkeit, die unter der Wirkung einer in einem anderen System wirkenden „Kraft" E_e ($= G_e$) zustande kommt, während in dem elektrischen System keine besondere Kraft angreift. Offenbar ist es für die Gültigkeit von (26) irrelevant, daß die Kraft F_a dort unter der Wirkung einer von fern auftreffenden Welle zustande kommt; dieselbe Gleichung würde auch gelten, wenn eine mechanische Kraft irgendwelchen anderen Ursprungs an dem mechanischen System angriffe.

Es wäre also möglich gewesen, das elektroakustische Tiefempfangsgesetz (24) aus dem rein akustischen (25) durch nochmalige Benutzung des Reziprozitätstheorems [Gleichung (26)] abzuleiten, allerdings nur unter der Beschränkung auf mechanische Einkoordinatenmembransysteme.

20. Wir wollen unsere Überlegungen nicht abschließen, ohne eine weitere, anscheinend noch nicht bekannte allgemeine Folgerung aus dem Reziprozitätstheorem [in der Form (2)] hervorzuheben, die allerdings mit dem Tiefempfangsgesetz an sich nichts zu tun hat, sondern nur eine zu Gleichung (26) parallele Aussage über die Wechselbeziehungen zwischen den miteinander gekoppelten elektrischen und mechanischen Systemen darstellt, wie sie in den elektrischen Schallapparaten vorhanden sind.

Nach Gleichung (2) wird

$$F_a/J_e = E_a/U_e, \tag{27}$$

wobei F_a' die Kraftamplitude im Membransystem unter der Wirkung eines gegebenen Stromes J_e in dem betreffenden Apparat bedeutet, falls die Membran festgehalten wird; E_a dagegen bedeutet die durch Bewegung U_e der Membran in dem elektrischen System erzeugte EMK-Amplitude, falls kein Strom durch den elektrischen Kreis fließt. Soweit man die Kraft F_a und die EMK E_a von den sekundären Wirkungen, die bei dem „Loslassen" der betreffenden Systeme eintreten, unterscheiden kann, bleibt diese Beziehung wegen der Linearität aller Vorgänge selbstverständlich auch im allgemeinen Falle gültig, und F_a bedeutet dann ganz allgemein

die durch den Strom J_a hervorgerufene mechanische Kraft, während E_a die durch die Bewegung der Membran induzierte EMK bedeutet. Es ist nun als eine außerordentliche Vereinfachung aller elektrisch-mechanischen Überlegungen zu bewerten, daß nach Gleichung (27) diese doppelte Wechselwirkung zwischen mechanischem und elektrischem System nicht durch zwei verschiedene Apparateigenschaften bestimmt wird, sondern nur durch eine einzige; das Verhältnis F/J ist sowohl bei Sendung wie bei Empfang eine (im allgemeinen noch von der Frequenz abhängige) charakteristische Konstante des Apparates, die nach (27) denselben Wert hat wie das Verhältnis E/U:

$$F/J = E/U. \tag{28}$$

Diese Reziprozität der elektrisch-mechanischen Wirkungen erinnert an die Reziprozität der gegenseitigen Beeinflussungsfaktoren, die bei der Kopplung zweier elektrischer Kreise auftreten und die besonders in der Übertragertheorie eine Rolle spielt. Es ist darauf hinzuweisen, daß in der Tat die Theorie der ferromagnetischen Apparate (mit bewegten Eisenteilen) sowie der elektrodynamischen Apparate (mit bewegten Leitern), sowohl als Sender wie als Empfänger, in der neueren Literatur schon einmal nach dem elektrischen Schema zweier durch einen Übertrager gekoppelter rein elektrischer Kreise behandelt worden ist, und zwar in den bekannten Arbeiten von W. Hahnemann und H. Hecht, 1919 und 1920; der hier allgemein geführte Nachweis der Reziprozität aller elektrisch-mechanischen Wechselwirkungen (unter den oft hervorgehobenen Voraussetzungen) wird die von den genannten Autoren zur Rechtfertigung ihres Vorgehens vorgebrachten Überlegungen in wünschenswerter Weise ergänzen.

In den vollständig durchgerechneten Fällen, wie in dem Falle der ferromagnetischen und elektrodynamischen Apparate ohne Wirbelstromwirkungen hat sich natürlich die Gleichheit von E/U mit F/J jedesmal ergeben; man hat, speziell für ferromagnetische Apparate,

$$E/U = F/J = M,$$

wobei M die Änderung des magnetischen Induktionsflusses durch die Wechselstromspulen des Apparats pro Einheit der Membranverlagerung bedeutet[1]). Bedeutend schwieriger aber ist es, die Verhältnisse bei Mitwirkung von Wirbelströmen, wie sie in der Membran und den Polschuhen auftreten können, zu übersehen, und es scheint, daß die Gültigkeit der

[1]) Vgl. hierzu z. B. H. Poincaré, L'Éclair. Électr. **50**, 221 ff., 1907; ferner etwa das Handbuch der theoretischen Telegraphie von Breisig.

Reziprozitätsbeziehung (23) für diesen allgemeinen Fall bisher nicht hervorgehoben worden ist[1][2]).

Bemerkenswert ist hierbei noch, daß das Verhältnis F/U bzw. E/J im allgemeinen nicht, wie bei den wirbelstromfreien Systemen, ein reelles, sondern (in der üblichen Ausdrucksweise) ein komplexes sein wird; nach der (bei unseren bisherigen Ausführungen nicht benutzten) Zusatzaussage des Rayleighschen Theorems ist aber die Phasenverschiebung, die zwischen F und J besteht, dieselbe, wie die zwischen E und U, das Verhältnis dieser Größen zueinander also eine komplexe, aber in beiden Fällen gleiche Größe $\mathfrak{M}$.

Daß die Beziehung (22) in derselben Weise auch für elektrostatische Lautsprecher und Mikrophone gilt, geht aus ihren allgemeinen Voraussetzungen hervor. Dieser Umstand erlaubt, die gesamte Theorie der elektrischen Sende- und Empfangsapparate, soweit sie sich durch linear arbeitende Einkoordinatensysteme darstellen lassen, auf eine formal vollkommen einheitliche und relativ einfache Basis zu bringen. Ich gedenke eine solche Darstellung an anderer Stelle zu bringen[3]).

Zusammenfassung.

Um den Zusammenhang zwischen Sende- und Empfangswirkung eines strahlenden Apparates ohne nähere Beziehung auf die Art des zustrahlenden Gebildes angeben zu können, werden die Rayleighschen Reziprozitätsbeziehungen auf die Wechselwirkung des strahlenden Apparates mit einem akustischen Typenstrahler angewandt, durch dessen Wirksamkeit eine auf den Apparat auftreffende Quasikugelwelle entstanden gedacht werden kann. Es ergeben sich so Beziehungen zwischen den für die Empfangs- und Sendeeigenschaften des Apparates charakteristischen Größen, welche stets nach tieferen Frequenzen hin eine Zunahme des (in verschiedenster Weise definierten) Empfangsvermögens

---

[1]) Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Beziehung ist, daß alle Bewegungs- und Stromamplituden so klein sind, daß die Wechselwirkungen zwischen den durch die Bewegung induzierten Wirbelströmen in der Membran und in den Polschuhen von höherer Ordnung klein sind, als alle Wechselwirkungen zwischen den induzierten Effekten und dem magnetostatischen Felde. Andernfalls würde nicht mehr Linearität bestehen. Ebenso fallen die Hystereseerscheinungen nicht unter diesen Satz.

[2]) Der Versuch, diese Beziehungen aus dem Energieprinzip abzuleiten, stößt bei Zulassung von Wirbelstromkreisen auf Schwierigkeiten.

[3]) Artikel „Lautsprecher-Theorie“ im „Handwörterbuch des elektrischen Fernmeldewesens“. (Ersch. 1926).

gegenüber dem Sendevermögen liefern, und zwar derart, daß das Empfangsvermögen energetisch proportional dem Wellenlängenquadrat, linear proportional der Wellenlänge gegenüber dem Sendevermögen nach tieferen Frequenzen hin zunimmt. Es wird gezeigt, wie diese „Tiefempfangsgesetze" bei einer Reihe von akustischen und elektroakustischen Strahlungsproblemen die Empfangswirkung in bequemster Weise auf die Sendewirkung zurückzuführen gestatten.

1. Wird von einem akustischen oder elektroakustischen Apparat eine rein periodische Quasikugelwelle empfangen, so läßt sich die Wirkung dieser Welle auf irgend eine innere „Koordinate" des Apparates zunächst durch eine an dieser Koordinate unter dem Einfluß der ankommenden Welle angreifende „Kraft" (Empfangskraft) ausdrücken. Das Tiefempfangsgesetz sagt hier aus, daß diese Empfangskraft zu der (linear gerechneten) Winkelintensität der auftreffenden Welle in einem Verhältnis steht, welches sich aus den Emissionseigenschaften des Apparates bei bloßer Erregung der betreffenden Koordinate bestimmen läßt, und zwar so, daß dieses Empfangskraftverhältnis nach tiefen Frequenzen hin proportional der Wellenlänge gegenüber dem Emissions-Geschwindigkeitsverhältnis zunimmt, letzteres definiert als Verhältnis der an dem scheinbaren Ausgangspunkt der Quasikugelwelle bei Emission erzeugten Druckamplitude oder linearen Strahlungsintensität zu der die Emission veranlassenden Geschwindigkeit der betreffenden Koordinate (§ 2, 3, 7). Der Begriff der Quasikugelwelle und damit das Anwendungsbereich dieses und der weiteren Gesetze werden an typischen Problemen der Akustik erläutert (§ 4 bis 6). Neue Formen des linearen Tiefempfangsgesetzes ergeben sich, wenn man die „Widerstände" einführt, die bei Empfang und Sendung der Bewegung der betreffenden „Koordinate" entgegenstehen; man gelangt so (oder auch direkt mit Hilfe einer anderen Form des Reziprozitätstheorems) zu der Empfangsgeschwindigkeitsformulierung des Gesetzes, in welcher die Empfangsgeschwindigkeit und die Sendekraft auftritt. Weitere Umformungen gestatten, die Empfangskraft und Empfangsgeschwindigkeit bei gegebener Intensität der betreffenden Welle zu berechnen, wenn nichts bekannt ist als die Strahlungs- und sonstigen Widerstände für die betreffende Koordinate sowie die Richtungsverteilung der emittierten Strahlung (§ 8). Formal wesentlich einfacher ist jedoch die energetische Einkleidung des Tiefempfangsgesetzes, in der das energetische Absorptionsvermögen als Verhältnis der von der betreffenden Koordinate aufgenommenen Leistung zur pro Winkel- oder Flächeneinheit zugestrahlten Leistung definiert wird,

während das Emissionsvermögen auf eine maximal bei gegebener Kraftamplitude von der betreffenden Koordinate an die Umgebung übertragbare Leistung bezogen wird. Es zeigt sich, daß hier das Absorptionsvermögen, wenn man es auf die pro Wellenlängenquadrat zugestrahlte Leistung bezieht, einfach gleich dem Emissionsvermögen für die Richtung der ankommenden Wellen (pro Winkeleinheit) wird. Aus der absoluten Begrenzung des totalen Emissionsvermögens auf den Wert 1 folgt für das Absorptionsvermögen auf diese Weise ebenfalls eine obere Grenze, die nur noch von der Richtwirkung des Apparates bei Sendung abhängt und einen mit dem Quadrat der Wellenlänge zunehmenden Gang zeigt (§ 9). Anhangsweise werden allgemeine Betrachtungen über eine energetische Formulierung des Reziprozitätstheorems gegeben (§ 10).

2. Die neuen Beziehungen werden zunächst auf rein akustische Probleme angewandt, bei denen das Auftreffen von Quasikugelwellen auf irgend einen Apparat eine Rolle spielt. Bei Beschränkung auf kleine in passender Weise virtuell verschiebbare Oberflächenteile des Empfangsapparates führt die Empfangskraftbeziehung die Berechnung der Druckamplituden, die die auftreffende Welle an beliebigen Stellen des Apparates hervorruft, zurück auf die Bestimmung der Intensität oder Druckamplitude, die das betreffende Oberflächenelement bei Sendung an dem scheinbaren Ausgangspunkt der Quasikugelwellen erzeugen würde (§ 11). Dieses Verfahren, auf eine am Grunde eines (langen) Trichters befindliche kleine Membran angewandt, gestattet, die Wirkung einer auftreffenden Quasikugelwelle auf eine solche Membran aus ihrer Emissionswirkung zu berechnen; es ergibt sich auf diese Weise die „Druckverstärkung“ des Trichters in Abhängigkeit vom Trichterwinkel, von der Entfernung des Strahlers und der Entfernung der Membran von der Trichterspitze. Für entfernte Strahlungsquellen, die sich innerhalb der Randstrahlen des Trichters befinden, ist bei höheren Frequenzen die Druckverstärkung einfach gleich dem reziproken Verhältnis des räumlichen Trichterwinkels zur Vollkugel (§ 12). Andere behandelte Probleme betreffen die Bestimmung des Emissionsfeldes eines Strahlers, für den die Druckamplituden bei Empfang in besonders einfacher Weise berechnet werden können. Es lassen sich so die wesentlichen Strahlungseigenschaften der in eine unendlich starre Ebene gebetteten Rayleighschen Kolbenmembran auf sehr einfachem Wege ableiten (§ 13); ferner läßt sich ein die Richtwirkung von Großflächenlautsprechern betreffendes Problem behandeln (§ 14).

3. Für umkehrbare elektroakustische Apparate liefert die energetische Tiefempfangsbeziehung direkt den Empfangswirkungsgrad

gegenüber einer auftreffenden Quasikugelwelle, wenn der Sendewirkungsgrad und die Senderichtwirkung bekannt sind. Am durchgerechneten Beispiel eines nahezu frequenzunabhängig sendenden elektrodynamischen Trichterlautsprechers wird die Bevorzugung der tiefen Frequenzen beim Empfang anschaulich illustriert (§ 15). Zur Lösung der Aufgabe, die Empfangsverhältnisse bei beliebiger Variation des angeschlossenen elektrischen Stromkreises aus dem Sendewirkungsgrad zu bestimmen, wird die lineare Geschwindigkeits- (Strom-) Empfangsbeziehung herangezogen und gezeigt, wie man bei Kenntnis gewisser Scheinwiderstände des betreffenden elektrischen Einkoordinatenkreises, sowie der Richtwirkung bei Emission, das in der Mikrophontheorie auftretende Verhältnis der Spannungsamplitude am Empfangskreis zur Druckamplitude der freien Welle bestimmen kann (§ 16, 17). Die aufgestellte Beziehung wird ferner dazu benutzt, um, entsprechend dem Wirkungsgrad 100 Proz. bei Sendung, auch für die Absolutgüte des Empfanges eine unüberschreitbare obere Grenze zu bestimmen, die sich jedoch als von der Frequenz und von der Richtwirkung abhängig erweist. Die mit den bisherigen Konstruktionen erreichbaren Empfangsverhältnisse sind noch ein bis zwei Zehnerpotenzen von dieser Grenze entfernt (§ 18). Beim Vergleich der rein akustischen und der elektroakustischen Tiefempfangsbeziehungen ergibt sich, daß die letzteren aus den ersteren durch nochmalige Anwendung des Reziprozitätstheorems auf die miteinander gekoppelten mechanischen und elektrischen Koordinaten des Apparates hervorgehen (§ 19). Bei der Gelegenheit wird auf die Bedeutung dieser bisher nur zum Teil erschlossenen Reziprozitätsbeziehungen für eine allgemeine Telephon-, Lautsprecher- und Mikrophontheorie hingewiesen (§ 20).

Austrittsarbeit bei Oxydkathoden[1]).

Von **H. Rothe** in Dresden.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1926.)

Die charakteristischen Eigenschaften technischer Oxydkathodenrohre werden zusammengestellt. Die Austrittsarbeit solcher Rohre wird nach der Richardsonschen Gleichung und aus dem Abkühlungseffekt bestimmt und der Einfluß der Gasbeladung der Kathode untersucht.

1. Charakteristische Eigenschaften von Oxydkathodenrohren.

In den letzten Jahren sind von der Industrie eine große Zahl verschiedener Dreielektrodenrohre mit Oxydkathode auf den Markt gebracht worden, die sich für viele Untersuchungen sehr gut eignen. Die Merkmale, in denen sich solche Rohre mit Oxydkathode von den Rohren mit Metallkathode unterscheiden, sind hauptsächlich folgende:

1. Infolge der niedrigen Austrittsarbeit erreicht die Emission schon bei bedeutend tieferen Temperaturen als bei Metallkathoden meßbare Werte.

2. Die Sättigung, die bei Metallkathoden sehr deutlich ausgebildet ist, ist bei Oxydkathoden im allgemeinen sehr unscharf. Bei höheren Temperaturen ist meist überhaupt keine Sättigung vorhanden, bei tieferen Temperaturen ist diese mehr oder weniger vorhanden, jedoch steigt immer der Emissionsstrom mit der Spannung noch weiter an.

3. Die Emission zeigt eine Ermüdungserscheinung, indem sich im Augenblick des Einschaltens der Anodenspannung ein hoher Emissionsstrom einstellt, der im Laufe von einigen Minuten auf einen konstant bleibenden Wert absinkt.

4. Der Gitterstrom beginnt infolge des Kontaktpotentials zwischen Gitter und Kathode erst bei positiver Gitterspannung zu fließen. Bei Metallkathoden, bei denen kein oder nur ein geringes Kontaktpotential auftritt, fließt der Gitterstrom bereits bei negativer Gitterspannung.

5. Die Geschwindigkeitsverteilung folgt zwar dem Maxwellschen Verteilungsgesetz, jedoch ist die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen größer, als es der Kathodentemperatur entspricht.

Über das Kontaktpotential wurde bereits in einer früheren Arbeit berichtet[2]), die Untersuchungen über die Geschwindigkeitsverteilung sollen in nächster Zeit veröffentlicht werden.

---

[1]) Teil der im Institut für Schwachstromtechnik zu Dresden angefertigten Dissertation, Juni 1925.

[2]) H. Rothe, ZS. f. techn. Phys. **6**, 633, 1925.

In vorliegender Arbeit soll vor allem über die Austrittsarbeit bei technischen Oxydkathodenrohren berichtet werden, wobei diese auf zweierlei Art bestimmt wurde: mit Hilfe der Richardsonschen Gleichung und aus dem Abkühlungseffekt, den die Kathode durch die Emission der Elektronen erfährt.

2. Bestimmung der Austrittsarbeit mit der Richardsonschen Gleichung.

Die Richardsonsche Gleichung lautet:

$$J_s = A\sqrt{T} \cdot e^{-\frac{B}{T}} \quad (T \text{ absolute Temperatur}).$$

Dabei sind A und B Konstante, die für jedes Material charakteristisch sind. Die Konstante A enthält die Anzahl n der Elektronen, die für die Emission zur Verfügung stehen, während B mit der Austrittsarbeit $\Delta\varphi$ (in Volt) durch die Gleichung verknüpft ist

$$B = \frac{E}{R} \cdot \Delta\varphi = 1{,}16 \cdot 10^4 \cdot \Delta\varphi \text{ Grad}$$

(E Elementarladung des Elektrons, R Gaskonstante für ein Elektron).

Wird die Abhängigkeit des Sättigungsstromes von der Temperatur bestimmt, so lassen sich auf graphischem Wege die beiden Konstanten A und B ermitteln, indem $\log J_s - {}^1/_2 \log T$ über $1/T$ aufgetragen wird. Dabei ergibt sich die Richardsonsche Gerade, die durch ihre Neigung die Konstante B und durch den Abschnitt auf der Ordinate die Konstante A festlegt.

Die Temperatur der Kathode wurde aus ihrem Widerstand bestimmt. Die Rohre wurden in einen elektrischen Ofen gebracht und mit einer Wheatstoneschen Brücke bei verschiedenen Temperaturen der Heizdrahtwiderstand gemessen. Auf diese Art ließ sich der Widerstand natürlich nur bis zum Erweichungspunkt des Glases ($\sim 360^0$) bestimmen. Da aber die Betriebstemperaturen der Oxydkathoden nicht über 700 bis 800^0 liegen, so genügt es, für den Bereich von 300 bis 800^0 denselben Temperaturkoeffizienten zugrunde zu legen. Die Gültigkeit dieser Annahme wurde an einigen Fäden geprüft, die aus dem Rohr entfernt wurden und im elektrischen Ofen dann auf beliebige Temperaturen erhitzt werden konnten.

Gerade bei den tiefen Temperaturen macht sich jedoch die ungleichmäßige Temperaturverteilung längs des Heizdrahtes störend bemerkbar. Die Heizleistung wird dann fast nur durch die Wärmeleitung der Stromzuführungsdrähte abgeführt, so daß die Temperatur in der Mitte des

Drahtes am größten und an den Enden auf ungefähr 50° über Raumtemperatur sein wird, je nach der Stärke der Zuführungsdrähte und des Heizdrahtes. In den Gebieten, wo die Emission beginnt, wird also hauptsächlich der mittelste, weil wärmste Teil des Heizdrahtes emittieren. Durch den Widerstand läßt sich aber nur die mittlere Temperatur des Heizdrahtes ermitteln, weshalb in die Temperaturangaben eine gewisse Unsicherheit hereinkommt, die aber, wie die Versuche zeigen, nur bei Rohren mit dickem Heizfaden bedeutend wird und Fehler im Verlauf der Richardsonschen Geraden hervorruft.

Die Aufnahme der Emissionskennlinien erfolgte in der Schaltung Fig. 1. Der Heizfaden des Rohres lag in dem einen Zweig einer Wheat-

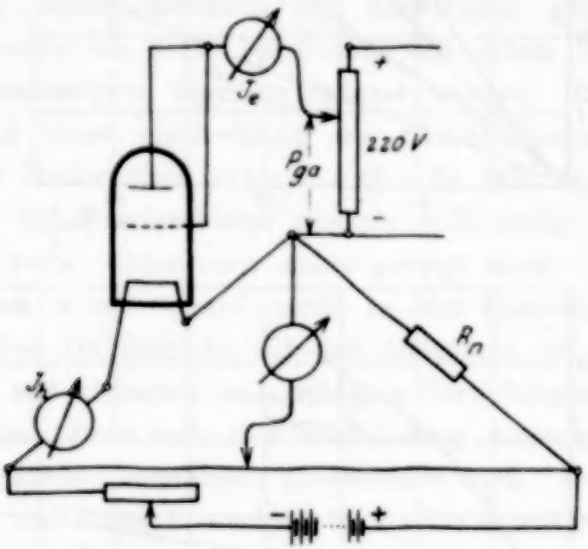


Fig. 1. Schaltung zur Aufnahme der Emissionskennlinien.

stoneschen Brücke, der Meßstrom war zugleich der Heizstrom und wurde mit einem Siemensschen Präzisionsinstrument gemessen. Gitter und Anode des Rohres waren leitend miteinander verbunden. Die benötigte Spannung wurde mit einem Spannungsteiler vom 220 Volt Gleichstromnetz oder von Batterien entnommen. Wird nun die Anodenzuleitung, wie es bei allen diesen Messungen geschah, an das positive Ende des Heizdrahtes angeschlossen und die Heizbatterie vielfach größer als die Heizfadenspannung gewählt, so fließt der Emissionsstrom infolge der Widerstände im äußeren Kreise (Normalwiderstand R_n und 10 Ω Meßbrücke mit parallel liegendem Heizwiderstand) fast nur zum positiven Heizfadenende ab, wo er dem Heizstrom entgegenfließt, ihn also schwächt. In dieser Schaltung ließ sich der Widerstand und damit die Temperatur der Kathode sehr genau konstant halten.

Fig. 2 zeigt einige Emissionskennlinien eines BO-Rohres von Siemens & Halske[1]). Der Verlauf der Kennlinien ist bei den meisten Oxydrohren ähnlich. Dabei ist die Genauigkeit, mit der diese aufgenommen werden können, im allgemeinen nicht sehr groß. Infolge Gasgehaltes und Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit können beträchtliche Schwankungen der Emission auftreten, die erst verschwinden, wenn das

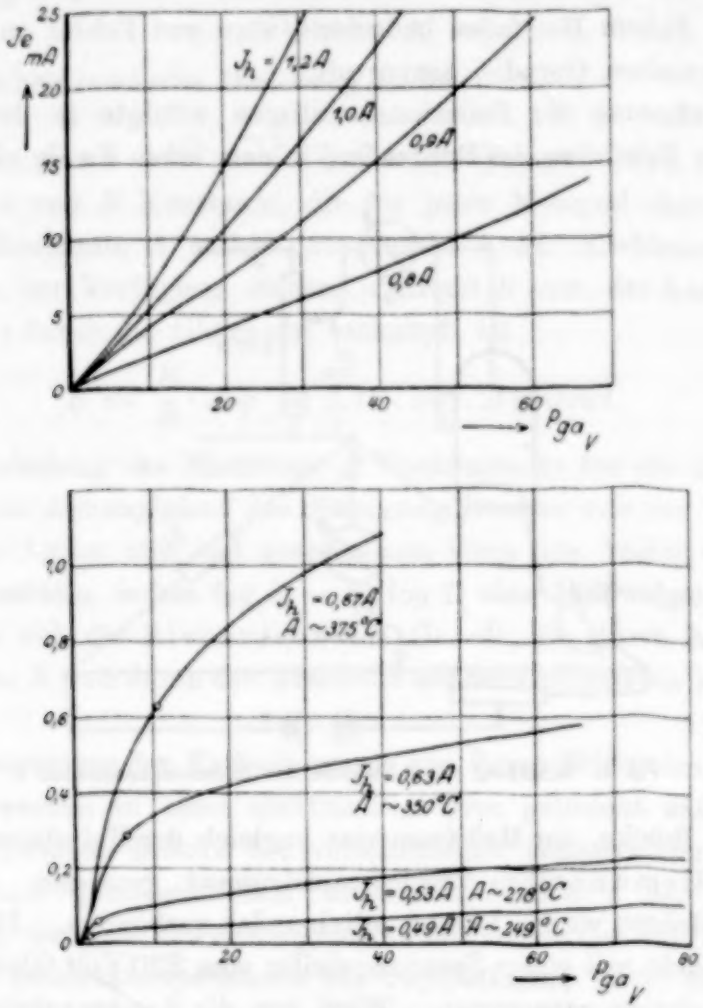


Fig. 2. Emissionskennlinien BO Nr. 585.

Rohr dauernd an eine Hochvakuumpumpe angeschmolzen ist und längere Zeit entgast wird. Es müssen daher auch die verschiedenen Kennlinien eines Rohres möglichst rasch hintereinander von tiefen zu hohen Temperaturen fortschreitend aufgenommen werden. Es ist selbstverständlich, daß die so erhaltenen Werte nur für den betreffenden Zustand gültig sind

[1]) In der Beschriftung der Diagramme ist ein Fehler unterlaufen. An Stelle $A \sim 375^0$ C muß es heißen $t \backsim 375^0$ C usw. Entsprechend auch in Fig. 9 und 10.

und keine solche Bedeutung besitzen, wie z. B. die genau definierten und auch reproduzierbaren Emissionskonstanten der Metalle und reinen Oxyde. Es soll nur durch diese Untersuchungen gezeigt werden, wie groß die Austrittsarbeit bei technischen Oxydkathodenrohren ist, wobei diese nach verschiedenen Methoden bestimmt wird.

Betrachten wir zunächst die Kurven geringer Emission (< 1 mA), so zeigen diese deutlich Sättigung bei einer bestimmten Spannung. Wird jedoch diese noch weiter erhöht, so steigt auch der Strom immer weiter an; wenn auch bedeutend langsamer als vor dem Sättigungspunkt, so doch in viel stärkerem Maße als bei Metallkathoden. Auch bei ganz kleinen Emissionsströmen ($< 10^{-7}$ Amp.) ist dieses Anwachsen mit der Spannung trotz bester Isolation der Elektroden gegeneinander in gleichem Maße vorhanden, selbst bei Rohren mit gutem Vakuum, die, an die Pumpe angeschmolzen, tagelang entgast wurden. R. Suhrmann[1]) hat gezeigt, daß diese Erscheinung bei Platinkathoden um so mehr verschwindet, je besser diese entgast sind. Es läßt sich daher schon hieraus folgern, daß Oxydkathoden niemals vollständig entgast werden können, wie es weiter unten noch näher gezeigt wird. Außerdem kann dieses Anwachsen seinen Grund auch in der Rauhigkeit der Oberfläche haben. Die Oxydschicht auf dem Heizdraht ist meist sehr unregelmäßig und mit kleineren und größeren Vertiefungen versehen. In diesen Vertiefungen kann sich eine Raumladung ansammeln, die durch Erhöhung der Spannung allmählich überwunden wird. Und es zeigt sich auch tatsächlich, daß dieses Anwachsen bei Kathoden mit besonders rauher Oberfläche stärker auftritt als bei Kathoden mit glatter Oberfläche (eingebrannte Oxydschicht).

Bei größeren Elektronenströmen haben jedoch die Emissionskennlinien einen ganz anderen Verlauf. Zunächst zeigt die Kurve für den Heizstrom $J_h = 0{,}67$ Amp. (Fig. 2) den typischen Übergang zwischen den beiden Gebieten. Es ist wohl Sättigung angedeutet, aber mit zunehmender Spannung steigt der Strom immer schneller an. Diese Form der Kurve läßt ohne weiteres auf Stoßionisation schließen, die bei genügend großen Strömen und Spannungen infolge Gasgehaltes einsetzt. Der Emissionsstrom muß in radialer Richtung die Oxydschicht durchfließen und ruft dabei eine Zersetzung des Oxyds hervor, auf die später noch näher eingegangen wird. Je größer der Strom ist, desto schlechter ist daher das Vakuum und desto leichter tritt Stoßionisation ein.

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. techn. Phys. 4, 304, 1923.

Bei höheren Temperaturen und damit größeren Strömen ist dies noch deutlicher ausgeprägt — die Sättigungsandeutung ist vollständig verschwunden und der Strom nimmt fast quadratisch mit der Spannung zu. Es treten dann noch verschiedene Störeffekte auf, indem der Emissionsstrom selbst mit zur Heizung beiträgt. Bei der angewandten Schaltung fließt zwar der Emissionsstrom dem Heizstrom entgegen — erniedrigt also die Temperatur, muß aber außerdem durch die schlecht leitende Oxydschicht hindurchfließen, wobei er Wärmeleistung $-J_e^2 R-$ abgibt. Diese Heiz-

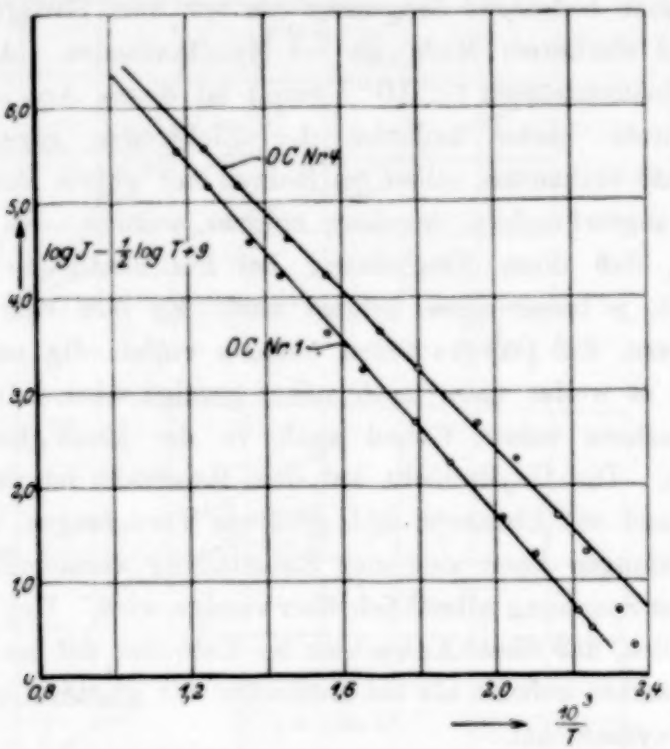


Fig. 3. Siemens Oxyd-Rohre, Richardsonsche Gerade.

wirkung des Emissionsstromes in der Oxydschicht ist z. B. bei den Siemensschen BO-Rohren ($J_h = 1{,}1$ Amp.) so groß, daß bei ungefähr 60 mA Emission die Heizbatterie vollkommen abgeschaltet werden kann, ohne daß die Kathode kalt wird und die Emission aussetzt[1]). Ein Teil dieser

[1]) Die Heizleistung muß dabei von der Anodenbatterie aufgebracht werden. Interessant ist dann der Potentialverlauf zwischen Kathode und Anode. In der Oxydschicht, deren radialer Widerstand leicht mehrere hundert Ohm beträgt, kann ein Spannungsabfall von 1 bis 2 Volt auftreten. Es ist also die Oberfläche der Oxydschicht positiv gegen den als Träger dienenden Metalldraht. Außerhalb der Kathode muß sich dann der normale Potentialverlauf, der nur von den Abmessungen und von der Elektrodenzahl abhängt, ausbilden. Der Widerstand der Oxydschicht, bzw. der Spannungsabfall in dieser, läßt sich auf verschiedene Art ermitteln: 1. Aus der Leistung — $J_h \cdot P_h$ —, die die Kathode zur Heizung braucht. Ist

Heizleistung wird dann allerdings durch die bei der Ionisation entstehenden Ionen aufgebracht, die, vom elektrischen Feld beschleunigt, mit großer Geschwindigkeit auf den Heizdraht aufprallen und dabei an diesen ihre Energie abgeben. Während sich also bei niedrigen Temperaturen, wenn der Emissionsstrom nur klein genug ist, brauchbare Werte ergeben, können die Ergebnisse bei höheren Temperaturen nicht zur Errechnung der Aus-

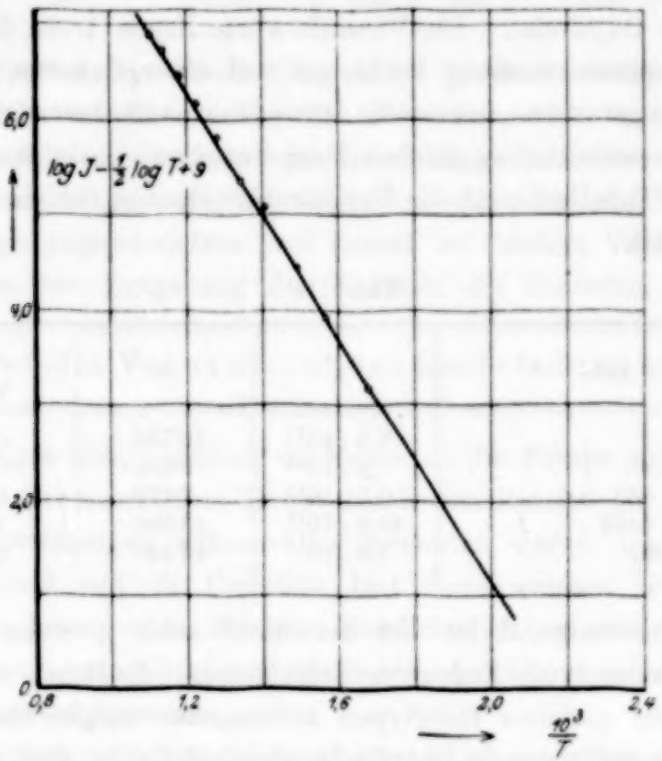


Fig. 4. Holländisches Oxydrohr, Richardsonsche Gerade.

trittsarbeit benutzt werden, schon deshalb nicht, weil sich gar keine Sättigung feststellen läßt.

Aus dem Knickpunkt der Emissionskennlinien (Fig. 2) wurden die Sättigungsströme bestimmt. Meist ist dieser Knickpunkt nur unscharf ausgebildet, und es ist dann schwer zu entscheiden, welcher Strom als der Sättigungsstrom anzusprechen ist. Da jedoch dieser bei Bestimmung der

der Heizstrom, wie oben beschrieben, vollkommen unterbrochen, so muß diese Heizleistung durch den Emissionstrom aufgebracht werden, also $J_h \cdot P_h \approx J_e^3 \cdot R$. 2. Der Spannungsabfall in der Oxydschicht ruft eine Verschiebung der Gitterstromkennlinie hervor. Durch Aufnahme dieser Kennlinie läßt er sich direkt bestimmen. 3. Aus der Abhängigkeit des Abkühlungseffektes von der Stromstärke (siehe weiter unten) läßt sich der Widerstand errechnen. Entsprechende Versuche, die schon vor längerer Zeit unternommen wurden, ergaben leider wegen Fehlens geeigneter Rohre keine quantitativ brauchbaren Werte.

Austrittsarbeit mit der Richardsonschen Gleichung nur logarithmisch eingeht, sind die Fehler, die dabei gemacht werden können, nicht von großem Einfluß. Als Sättigungspunkt wurde immer der Punkt der stärksten Krümmung der Kennlinie angesprochen. Mit diesen Werten wurden dann, wie beschrieben, die Emissionskonstanten A und B bestimmt. Fig 3 und 4 zeigen einige der erhaltenen Richardsonschen Geraden, und zwar Fig. 3 für zwei Siemenssche OC-Rohre und Fig. 4 für ein holländisches Oxydrohr. Die Versuchswerte liegen trotz der nicht sehr genauen Temperaturmessung recht gut auf einer Geraden, nur bei den niedrigen Temperaturen streuen sie etwas mehr, z. B. beim OC-Rohr Nr. 4 infolge der erwähnten ungleichen Temperaturverteilung längs des Heizdrahtes. In Tabelle 1 sind die Emissionskonstanten für einige Rohre zusammengestellt.

Tabelle 1.

Rohr	A	B	$\Delta\varphi$ Volt
OC Nr. 1	$2{,}9 \cdot 10^{11}$	10730	0,92
OC Nr. 4	$1{,}8 \cdot 10^{11}$	9690	0,83
BO Nr. 585	$0{,}3 \cdot 10^{11}$	7470	0,64
BO Nr. 1464	$49{,}8 \cdot 10^{11}$	13090	1,13
Holl. Rohr	$7{,}0 \cdot 10^{13}$	14440	1,24

Der Konstanten A ist bei der nicht sehr genauen Temperaturbestimmung keine große Bedeutung beizumessen. Es lassen sich außerdem nur Werte von gleichen Rohrtypen miteinander vergleichen, da in den Faktor A die emittierende Oberfläche eingeht, die bei den verschiedenen Rohren und der unregelmäßigen Oxydschicht größere Abweichungen bedingt. Dem Faktor B hingegen steht eine größere Genauigkeit zu, da er sich aus den Kurven sehr gut bestimmen läßt und auch von den Konstanten des Rohres nicht in dem Maße wie der Faktor A abhängt. Erstaunlich ist die außerordentlich geringe Austrittsarbeit von 0,8 Volt bei den Siemensschen Rohren. Nur durch diese geringe Austrittsarbeit läßt es sich aber erklären, daß die Emission schon bei den tiefen Temperaturen von 160 bis 200° C beginnt.

Um die Genauigkeit der Messungen zu zeigen, ist für das holländische Rohr in Tabelle 2 die gemessene und die mit Hilfe der Konstanten A und B errechnete Emission eingetragen.

Die ersten vier Rohre in Tabelle 1 entstammen der gleichen Fabrikation und zeigen trotzdem beträchtliche Unterschiede in ihren Emissionskonstanten, außerdem schwankt auch die Emission ein und desselben

Tabelle 2.

A °C	$T_{abs.}$	$J_s \cdot 10^{-5}$ Amp./cm²		A °C	$T_{abs.}$	$J_s \cdot 10^{-5}$ Amp./cm²	
		gemessen	errechnet			gemessen	errechnet
322	595	1,2	1,6	505	778	600	566
362	635	7	7,8	540	813	1400	1280
396	669	24	25	572	845	2760	2560
437	710	105	91	605	878	5050	4930
469	742	260	223	632	905	7650	8230

Rohres. Es liegt nahe, diesen Unterschied in dem verschiedenen Gasgehalt der Rohre zu suchen. Um dies näher zu prüfen, und um gleichzeitig mit festzustellen, inwieweit im Heizdraht gelöste Gase die Emission beeinflussen, wurden die verschiedenen Rohre erneut an eine Volmersche Diffusionspumpe angeschmolzen und darauf bei bestem Vakuum in Abhängigkeit von der Entgasung der Kathode die Emission untersucht.

3. Einfluß des Vakuums und der Gasbeladung auf die Emission.

Leider zeigte sich, nachdem die Rohre an die Pumpe angeschmolzen waren, daß die Siemensschen Rohre durch den Zutritt der Luft für die weiteren Untersuchungen unbrauchbar geworden waren, weil fast alles Oxyd abgeblättert und die Emission fast verschwunden war. Jedoch waren mehrere Lorenzrohre, die eine ziemlich dicke, poröse Oxydschicht besaßen, sehr gut brauchbar, und an diesen wurden dann alle weiteren Untersuchungen vorgenommen.

Die Evakuierungsanlage bestand aus: Wasserstrahlpumpe, Volmerdampfstrahlpumpe und Diffusionspumpe. Die Dampfstrahlpumpe evakuierte zuerst einen 5-Liter-Kolben, der dann so geschaltet wurde, daß er als Vorvakuum diente, damit die Wasserstrahlpumpe abgestellt werden konnte. Auf der Hochvakuumseite waren alle Hähne vermieden, nur ein quecksilbergedichteter Schliff verband die Diffusionspumpe mit der Anordnung, an welche die Rohre angeschmolzen waren. Zur Druckmessung diente ein Mc Leod-Manometer, das Drucke bis zu 10^{-6} mm Hg sicher abzulesen gestattete. Jedoch wurde stets so lange evakuiert, bis mit dem Mc Leod kein Gasgehalt mehr festzustellen war und der Quecksilberfaden in der Kapillare kleben blieb. Vor den Rohren war eine Gasfalle angebracht, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde und alle kondensierbaren Dämpfe von der Versuchsapparatur fernhielt.

Bei den Versuchen wurde folgendermaßen vorgegangen. Um zuerst die Glaswand des Gefäßes und die Metallteile (Anode und Gitter) soweit

wie möglich von den okkludierten Gasen zu befreien, wurde das Rohr unter ständigem Pumpen im elektrischen Ofen fast bis zum Erweichungspunkt des Glases ($\sim 360^0$) erhitzt, bis die anfänglich starke Gasabgabe aller Teile nachließ, dabei wurde die Gasfalle stets mit flüssiger Luft gekühlt, damit keine Hg-Dämpfe in das Rohr gelangen konnten. Die Glühkathode wurde ebenfalls stark geheizt und es hatten alle Röhrenteile höhere Temperaturen als bei allen späteren Untersuchungen.

Um darauf auch den Platinfaden, auf den das Oxyd aufgetragen war, von den gelösten Gasen zu befreien, wurde er in der ersten Entgasungsperiode ebenfalls unter ständigem Pumpen ohne Emission (d. h. Gitter — Anode waren vom Heizdraht isoliert) möglichst hoch geglüht und jeden Morgen und Abend die Emission bei bestimmten Heizstromstärken ge-

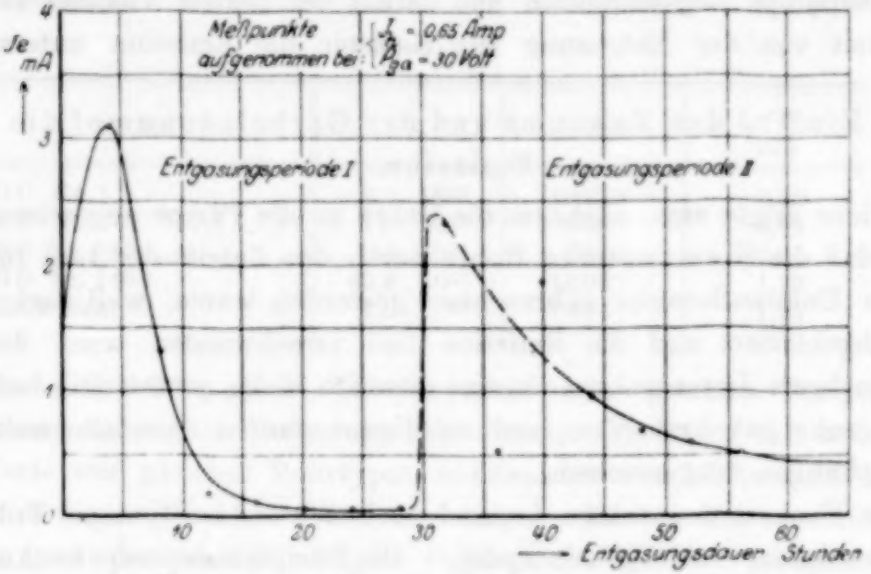


Fig. 5. Lorenzrohr Nr. 6: Emission während der Entgasung.
Entgasungsperiode I: Entgasung ohne Emission, Absinken der Emission infolge Verdampfung der Metallteile. — Entgasungsperiode II: Entgasung mit Emission, Regenerierung der Kathode, indem durch chemische Zersetzung neue Metallteile gebildet werden.

messen. Dabei wurde jedoch die Kathode nicht dauernd geglüht, sondern entsprechend den Versuchen von Suhrmann[1]) durch eine Kontaktuhr der Heizkreis in einer Minute nur zweimal 10 sec lang geschlossen. Während dieser kurzen Glühdauer gab dann der Heizdraht Gas ab, das während der übrigen 20 sec von der Pumpe abgesaugt wurde. Die Entgasung auf diese Art ist bedeutend wirksamer als ein fortdauerndes Glühen.

Diese erste Entgasungsperiode, bei der also die Kathode keine Elektronen emittierte, wurde so lange fortgesetzt, bis diese auch bei den

[1]) R. Suhrmann, l. c.

höchsten verwendeten Temperaturen kein Gas mehr abgab und die Pumpe stets bestes Klebvakuum aufrechterhielt. Darauf wurde die Kathode dauernd auf eine konstante Temperatur geheizt und jetzt in denselben Zeitintervallen eine Spannung von 60 bis 100 Volt zwischen Gitter — Anode und Glühdraht gelegt, wobei sich anfänglich ein sehr hoher und im Endzustand ein Emissionsstrom von 10 bis 15 mA einstellte. Diese Entgasungsperiode wurde dann ebenfalls so lange fortgesetzt, bis sich konstante und reproduzierbare Verhältnisse im Rohr einstellten.

Von der großen Zahl Versuchsreihen, die aufgenommen wurden, sei nur eine charakteristische angeführt. Im Diagramm 5 ist über der Entgasungsdauer (als Entgasungsdauer gilt hier die tatsächliche Glühdauer, also ohne Rechnung der Pausen) die Emission des Lorenzrohres Nr. 6 für eine bestimmte Heizstromstärke und Anodenspannung aufgetragen. Die Spannung wurde so gewählt, daß sicher Sättigung vorhanden war. In der Entgasungsperiode I, bei der also der Heizdraht ohne Emission geglüht wurde und die sich über 30 Stunden erstreckte, gab der Heizdraht anfänglich große Gasmengen ab. Die Emission stieg zuerst an — wahrscheinlich infolge Zerstörung von Oberflächenschichten —, nahm jedoch schon nach kurzer Glühdauer wieder beträchtlich ab, bis sie nach 20stündigem Glühen einen Wert annahm, der auch bei weiterem Entgasen erhalten blieb. Während des letzten Teils dieser Entgasungsperiode I war das Vakuum auch bei den höchsten verwendeten Temperaturen stets das bestmögliche — der Quecksilberfaden des Mc Leods blieb 20 bis 30 mm in der Kapillare kleben —, so daß wohl angenommen werden kann, daß fast alles gelöstes Gas aus dem Heizdraht entwichen war.

Nach diesem 30stündigen Entgasen ohne Emission begann anschließend die zweite Entgasungsperiode (als Entgasungsdauer gilt hier die Zeit, während der die Kathode Elektronen emittierte), bei der die Kathode dauernd auf eine konstante Temperatur geheizt und die Emission durch das Relais ein- und ausgeschaltet wurde. Dabei traten sofort wieder große Gasmengen auf, und im Laufe der folgenden 3 Stunden stieg die Emission auf ungefähr das 50fache des vorherigen Wertes. An den folgenden Tagen schwankte die Emission, sank wieder ab und erreichte schließlich einen fast konstant bleibenden Endwert, der ungefähr 10fach größer war als der Endwert der ersten Entgasungsperiode. Während jedoch bei dieser im Endzustand auch bei den höchsten Temperaturen stets gutes Vakuum vorhanden war, ließ sich jetzt, wo die Kathode Elektronen emittierte, ein solches nicht mehr erreichen bzw. nur noch bei Temperaturen, bei denen die Emission klein (< 1 mA) war.

Wurde die Anodenspannung abgeschaltet, so stellte wohl die Pumpe in kurzer Zeit wieder bestes Klebvakuum her — aber im Augenblick, wo die Emission eingeschaltet wurde, stieg der Druck auch wieder auf $\sim 10^{-5}$ mm Hg. Eine Gasabgabe durch irgendwelche Röhrenteile war kaum möglich, da alle Teile, wie beschrieben, vorher tagelang auf 360° erhitzt worden waren, und vor allem trat dieser Druckanstieg auch bei ganz kurzer Einschaltdauer des Emissionsstromes ein, wobei eine Erwärmung irgendwelcher Röhrenteile durch auftreffende Elektronen oder dergleichen ganz unmöglich war.

Es bleibt daher nur möglich, diese Gasabgabe einer Zersetzung des Oxyds zuzuschreiben. Der Emissionsstrom, der leicht bis 30 mA und mehr betragen kann, durchfließt in radialer Richtung die Oxydschicht und ruft dabei eine Zersetzung des Oxyds in Metall und Sauerstoff hervor. Wenn sich auch dieser Annahme eine große Zahl Schwierigkeiten entgegenstellen, so deutet doch der direkte Zusammenhang zwischen Emission und Gasentwicklung, wie oben beschrieben, und zwischen Emission und Abkühlungseffekt, wie weiter unten noch gezeigt wird, auf einen elektrolytischen Vorgang hin. So fand ja auch Horton[1]), daß die Leitfähigkeit von Oxyden elektrolytisch ist, und in letzter Zeit konnte Barton[2]) bei Oxydkathoden eine beträchtliche Emission nagativer O_2-Ionen nachweisen, deren Entstehung er ebenfalls durch elektrolytische Zersetzung erklärt. Dabei scheidet sich der Sauerstoff am positiven Pol — also an der Außenseite der Oxydschicht — ab, wo er ins Vakuum übertreten kann und von der Pumpe abgesaugt wird. Es wird nun allerdings nur ein kleiner Teil des entwickelten Gases aus der Oxydschicht austreten, der größere wird sich an Ort und Stelle wieder mit dem frei gewordenen Metall verbinden. Bei zugeschmolzenen Rohren stellt sich ein gewisser Gasdruck ein, der weiteres Austreten von Sauerstoff verhindert. Alles frei gewordene Gas wird sofort wieder gebunden, so daß bei diesen Rohren kein Verbrauch des Oxyds eintritt, bzw. nur ein minimaler durch Zerstäubung, wie dies ja die praktischen Versuche über Lebensdauer von Oxydrohren gezeigt haben. Bei Rohren, die an die Pumpe angeschmolzen sind, muß ein allmählicher Verbrauch des Oxyds eintreten, da ein Teil des entwickelten Gases von der Pumpe abgesogen wird und das frei gewordene Metall nach und nach verdampft.

Durch diese Zersetzung erklärt sich auch der Gasgehalt der technischen Oxydrohre. Prüft man ein solches Rohr bei geringer Emission

[1]) Horton, Phil. Mag. **11**, 505, 1906.
[2]) Barton, Phys. Rev. **26**, 360, 1925.

(siehe die früheren Diagramme), so läßt sich fast kein Gasgehalt nachweisen und das Rohr zeigt Sättigung. Es tritt noch keine Zersetzung des Oxyds ein, da die metallische Leitfähigkeit des Oxyds ausreicht und der Spannungsabfall in der Oxydschicht kleiner als die Zersetzungsspannung des Oxyds ist. Erst wenn die Emissionsströme größer werden, tritt diese Zersetzung ein, es läßt sich dann auch ein mit der Emission steigender Gasgehalt nachweisen, und die Rohre zeigen infolge Stoßionisation keine Sättigung mehr.

Eine solche Zersetzung des Oxyds durch den Emissionsstrom nahm bereits Fredenhagen[1]) an, der in diesem chemischen Vorgang die Ursache der hohen Emission der Oxyde suchte, jedoch diese Erklärung später wieder fallen ließ. Während Gehrts[2]) die Zersetzung durch thermische Dissoziation annimmt, wobei das entstehende Gas von den emittierten Elektronen aus der Oxydschicht mitgerissen wird. Auf jeden Fall hat es den Anschein, als ob die eigentlichen Quellen der Emission die kleinen Metallpartikelchen sind, die durch die Zersetzung entstanden und in das Oxyd eingebettet sind. Zu ähnlichen Schlüssen kam auch Koller[3]), der oxydbedeckte Drähte im Vakuum untersuchte und dabei eine bestimmte Emission erhielt. Erhitzte er dann den Draht ohne Emission sehr hoch, so sank die Emission bedeutend, dasselbe trat ein, wenn er den Draht in Sauerstoff glühte. Im ersteren Falle verdampften die leicht flüchtigen Metallteile, im zweiten wurden sie durch den Sauerstoff reduziert, so daß in beiden Fällen die wirksamsten Emissionsquellen verschwanden. Genau so sind ja auch die Ergebnisse des obigen Versuches: Abnahme der Emission beim Erhitzen auf höhere Temperaturen ohne Emission infolge Verdampfen der Metallteile[4]), andererseits starkes Anwachsen der Emission beim Erhitzen mit Emission, weil dabei die Zahl der wirksamen Metallpartikelchen durch die Zersetzung vermehrt wird. Das darauffolgende Absinken der Emission läßt sich dadurch erklären, daß anfänglich die entwickelte Gasmenge größer war, als später im Endzustand, und damit auch der Druck, der sich im Rohr einstellte. Bei der verwendeten Spannung ergab sich dabei anfänglich starke Stoßionisation, wodurch der Strom durch die Oxydschicht und damit deren „Formierung" stärker war als im Endzustand. Ein ganz ähnlicher Vor-

[1]) Fredenhagen, Leipziger Berichte **65**, 42, 1913.
[2]) Gehrts, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1047, 1913.
[3]) Koller, Phys. Rev. **25**, 671, 1925.
[4]) Die restliche Emission entspricht wahrscheinlich der Emission des Oxyds allein ohne diese Metallpartikelchen.

gang wurde von I. Langmuir[1]) eingehend bei thorierten Wolframkathoden untersucht, nur daß es sich dort um einen Verdampfungs- und Diffusionsvorgang handelt, während hier die Regenerierung durch chemische Zersetzung eintritt.

4. Bestimmung der Austrittsarbeit aus dem Abkühlungseffekt.

Die Elektronen, die im Innern des Metalls alle möglichen Energien besitzen, müssen durch ihre kinetische Eigenenergie beim Austreten aus der Oberfläche der Kathode einen Potentialsprung $\Delta\varphi$, der der Loslösungsarbeit entspricht, überwinden und besitzen auch außerhalb des Metalls noch kinetische Energie. Bei der Emission der Elektronen wird also eine gewisse Energie verbraucht, die von der Heizbatterie geliefert wird und abkühlend auf die Kathode wirkt.

Diese abkühlende Wirkung wurde schon von verschiedener Seite zur Bestimmung der Austrittsarbeit benutzt. So bestimmten Cooke und Richardson[2]) die Austrittsarbeit reiner Metalle auf diese Art und erhielten gute Übereinstimmung mit den Werten, die mit Hilfe der Richardsonschen Gleichung bestimmt waren. Wehnelt und Jentzsch[3]) führten die Messungen auch bei Oxydkathoden aus und erhielten dabei bei kleinen Strömen zu große, bei großen Strömen dagegen zu kleine Austrittsarbeiten, ohne hierfür eine Erklärung geben zu können. Mit ähnlichen Erfolgen wurden die Messungen später nochmals von Schneider[4]) und von Wehnelt und Liebreich[5]) ausgeführt. Erst in neuester Zeit gelang es Michel und Spanner[6]), auch für Oxyde übereinstimmende Werte der Austrittsarbeit mit den beiden Meßmethoden zu erhalten, sie kamen jedoch auf Grund ihrer Messungen zu der Vermutung, daß bei Oxydkathoden chemische Effekte eine Rolle spielen. Während sich jedoch die erwähnten Untersuchungen darauf beschränken, den Abkühlungseffekt für den Sättigungsfall zu bestimmen, wurde in vorliegende Untersuchung auch das Raumladungsgebiet mit einbezogen.

Durch Versuche läßt sich die abkühlende Wirkung auf folgende Art bestimmen. Um den Heizdraht auf eine gewisse Temperatur t^0 C zu bringen, ist ein Heizstrom J_h bzw. eine Heizleistung $J_h^2 . R$ notwendig,

[1]) I. Langmuir, ebenda **22**, 357, 1923.
[2]) Cooke und Richardson, Phil. Mag. **26**, 472, 1913.
[3]) Wehnelt und Jentzsch, Ann. d. Phys. **28**, 537, 1909.
[4]) Schneider, Ann. d. Phys. **37**, 569, 1912.
[5]) Wehnelt und Liebreich, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1057, 1913.
[6]) Michel und Spanner, ZS. f. Phys. **35**, 395, 1925.

wobei R der Heizdrahtwiderstand bei der Temperatur t ist. Sobald der Heizdraht Elektronen emittiert, wird ein etwas größerer Heizstrom $(J_h + \Delta J_h)$ bzw. eine Leistung $(J_h + \Delta J_h)^2 . R$ gebraucht, um ihn auf die gleiche Temperatur zu bringen. Die Differenz beider Leistungen ΔN_h ist die Energie, die die Elektronen bei der Emission verbrauchen bzw. mit fortführen. Diese Energie setzt sich aus zwei Teilen zusammen: Der Energie, die beim Austreten aus der Oberfläche verbraucht wird $-N = J_e . \Delta \varphi$ — und der kinetischen Flugenergie, die die Elektronen auch nach dem Austreten aus der Kathode noch besitzen.

Diese Flugenergie kann mit Hilfe des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes errechnet werden. Ist E ein verzögerndes Potential, das entweder zwischen Kathode und Anode direkt angelegt wird oder durch die Raumladungswolke als Minimumpotential entsteht, so läßt sich für den zwischen den Elektroden übergehenden Strom J_e schreiben [1]):

$$J_e = J_s e^{-\frac{E}{E_0}}, \tag{1}$$

wobei J_s der Sättigungsstrom und E_0 die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen ist. E_0 ist dabei nur von der Temperatur der Kathode abhängig und wird am besten experimentell durch Messung des Anlaufstromes bestimmt. Bei technischen Oxydkathodenröhren stimmt der tatsächliche Wert von E_0, den die Messungen ergeben, nicht mit dem nach der kinetischen Gastheorie errechneten überein.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ist dann

$$\frac{dJ_e}{dE} = \frac{J_s}{E_0} e^{-\frac{E}{E_0}} \tag{2}$$

und die Energie, die die Elektronen, welche gegen die Spannung E anlaufen können, nach dem Austreten noch besitzen,

$$\left.\begin{aligned} N &= \int_E^\infty E\, dJ_e, \\ N &= \frac{J_s}{E_0} \int_E^\infty E\, e^{-\frac{E}{E_0}} dE. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

[1]) Genau genommen müßte die für zylindrische Anordnung gültige Schottkysche Formel verwendet werden:

$$J_e = J_s \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{E}{E_0}} . e^{-\frac{E}{E_0}}.$$

Jedoch genügt in diesem Falle die einfachere obige Gleichung vollkommen. Schottky, Ann. d. Phys. 44, 1011, 1914.

Die Integration liefert unter Einsetzung der Grenzen

$$N = J_s\left(E \cdot e^{-\frac{E}{E_0}} + E_0 \cdot e^{-\frac{E}{E_0}}\right) = J_e(E + E_0). \quad (4)$$

Ist $E = 0$, d. h. gelangen im Sättigungsfall alle Elektronen, die austreten können, zur Anode, so ist die kinetische Flugenergie dieser Elektronen

$$N = J_s E_0. \quad (5)$$

Die gesamte bei der Emission verbrauchte Energie ist also

$$\Delta N_h = J_e(\Delta\varphi + E + E_0). \quad (6)$$

Die Bedeutung dieses Ausdrucks ist ohne weiteres an Fig. 6 zu übersehen. In dieser ist der Emissionsstrom über der Potentialdifferenz

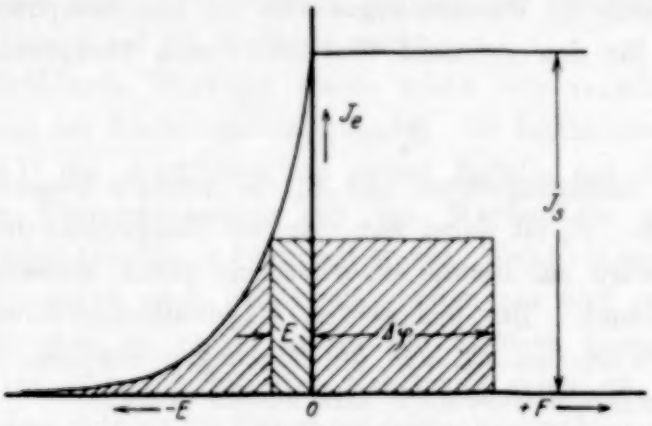


Fig. 6. Darstellung der Energie, die bei der Emission verbraucht wird.

zwischen Anode und Kathode aufgetragen, und gleichzeitig sind die Flächen angedeutet, die der bei der Emission verbrauchten Energie entsprechen.

Genau wie sich Formel (6) aus drei Gliedern zusammensetzt, lassen sich auch hier drei Flächen unterscheiden. Die Hauptenergie liegt dabei im ersten Gliede — Austrittsarbeit —, während die anderen Glieder nur bei großen verzögernden Spannungen E in Frage kommen. Wie schon oben gesagt, muß E_0 experimentell bestimmt werden, während E nach Gleichung (1) errechnet wird:

$$E = E_0 \lg J_s/J_e.$$

In der schon oben angeführten Arbeit haben Wehnelt und Liebreich den Abkühlungseffekt gemessen, indem sie die Kathode in den einen Zweig einer hochempfindlichen Wheatstoneschen Brücke legten, wobei der Meßstrom zugleich der Heizstrom war. Verwendet wurde Gleichstrom, als Nullinstrument diente ein empfindliches Spiegelgalvanometer. Die Empfindlichkeit dieser Anordnung ist zwar außerordentlich

groß, jedoch treten Fehler auf, da sich der Emissionsstrom im Heizdraht dem Heizstrom überlagert, und somit in den beiden Brückenzweigen verschiedene Ströme fließen. Dieser Fehler läßt sich zwar zum Teil eliminieren, indem die Anode einmal am negativen, einmal am positiven Heiz-

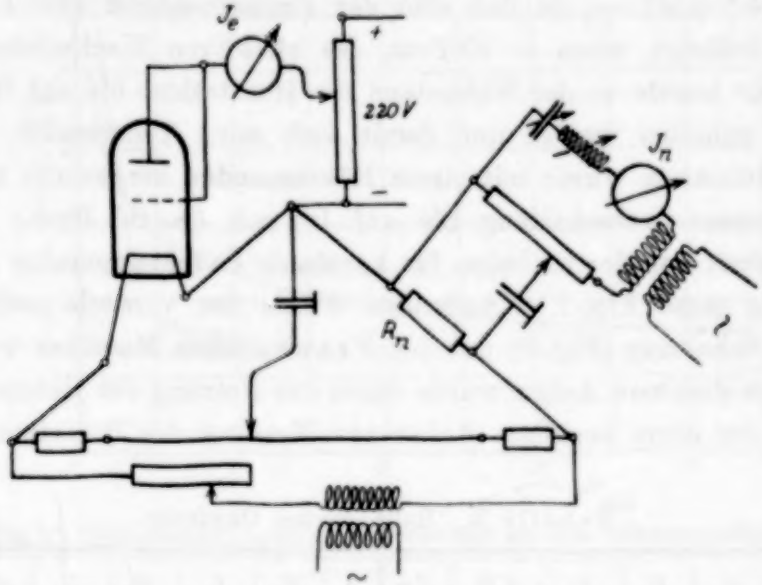


Fig. 7. Bestimmung des Abkühlungseffektes in der Kompensationsschaltung.

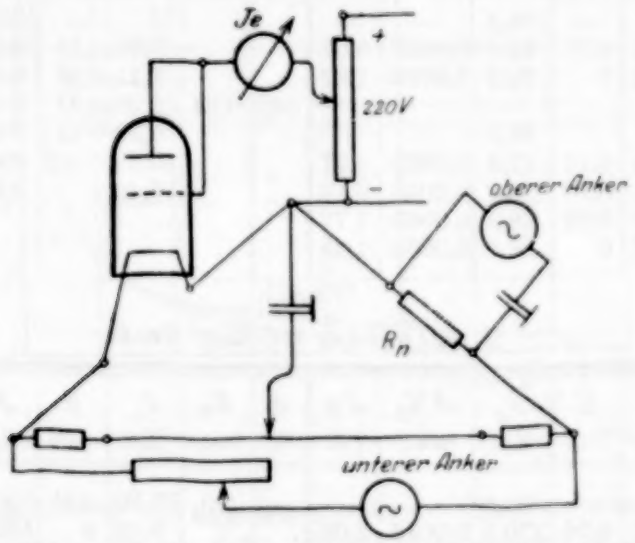


Fig. 8. Bestimmung des Abkühlungseffektes mit der Frankeschen Maschine.

fadenende angeschlossen und aus beiden Messungen das Mittel genommen wird. Um aber diese Komplikation von vornherein soweit wie möglich zu vermeiden, wurde bei vorliegendem Versuch zur Heizung Wechselstrom von Tonfrequenz verwendet. Es fließt dann auf jeden Fall in beiden Brückenzweigen der gleiche Wechselstrom, und die Brücke kann sehr

genau mit einem Telephon für diesen abgeglichen werden. Der Emissionsstrom hat keinen Einfluß mehr auf die Abgleichung der Brücke und trägt außerdem nur noch ganz wenig zur Heizung mit bei. Denn der Gleich- und Wechselstrom überlagern sich in ihrer Wirkung quadratisch — $J_{\text{eff}} = \sqrt{J_{\sim}^2 + J_{=}^2}$ —, so daß also der Emissionsstrom erst 1 Proz. zur Heizung beiträgt, wenn er 10 Proz. des effektiven Wechselstromes ausmacht. Es konnte so der Widerstand des Heizdrahtes bis auf 0,001 Ohm konstant gehalten werden und damit auch seine Temperatur. Der benötigte Heizstrom wurde mit einem Röhrensender hergestellt und durch eine Kompensationsschaltung bis auf 0,1 mA ($\sim$ 0,1 Proz.) genau in Abhängigkeit von der Emission für konstante Fadentemperatur gemessen. (Schaltung siehe Fig. 7.) Außerdem wurde der Versuch noch in einer weiteren Schaltung (Fig. 8) mit der Frankeschen Maschine wiederholt. Der untere drehbare Anker wurde dabei zur Heizung des Rohres benutzt, während der obere senkbare Anker zur Messung des Heizstromes durch

Tabelle 3. Holländisches Oxydrohr.

A °C	E_0 Volt	J_e mA	E Volt	J_h mA	ΔN_h Watt	Δq Volt	A °C	E_0 Volt	J_e mA	E Volt	J_h mA	ΔN_h Watt	Δq Volt
		0	—	69,2	—	—			0	—	82,3	—	—
540	0,12	0,61	0,06	70,8	0,0032	5,07			0,52	0,45	83,3	0,0027	4,52
		1,03	0	70,2	0,0020	1,82			2,25	0,26	84,4	0,0067	2,58
							640	0,13	2,95	0,22	85,6	0,0085	2,53
		0	—	76,5	—	—			6,30	0,12	87,7	0,0147	2,08
		0,64	0,19	77,9	0,0033	4,77			10,65	0,057	89,5	0,0197	1,66
570	0,13	1,29	0,10	78,3	0,0043	3,10			16,40	0	92,2	0,0283	1,60
		2,28	0,03	78,3	0,0043	1,73							
		2,97	0	78,7	0,0053	1,65							

Siemenssches OC-Rohr Nr. 1.

A °C	E_0 Volt	J_e mA	E Volt	J_h mA	ΔN_h Watt	Δq Volt	A °C	E_0 Volt	J_e mA	E Volt	J_h mA	ΔN_h Watt	Δq Volt
		0	—	169,8	—	—	600	0,16	5,90	0,01	190,9	0,0068	0,98
		0,53	0,26	170,5	0,0013	2,03			6,42	0	189,5	0,0040	0,56
530	0,15	1,10	0,15	171,2	0,0026	2,06							
		2,10	0,05	171,4	0,0029	1,18			0	—	209,2	—	—
		2,95	0	171,4	0,0029	0,83			0,53	0,56	211,3	0,0060	10,57
									0,98	0,46	210,5	0,0037	3,14
		0	—	187,4	—	—			2,05	0,33	211,7	0,0072	3,01
		0,68	0,36	189,5	0,0040	5,36	660	0,17	4,35	0,21	211,4	0,0063	1,04
600	0,16	1,23	0,27	189,5	0,0040	2,82			6,22	0,14	212,0	0,0081	0,99
		1,96	0,19	190,5	0,0061	2,75			8,20	0,10	212,4	0,0089	0,81
		2,88	0,13	190,5	0,0061	1,83			10,20	0,06	212,4	0,0089	0,64
		3,92	0,08	190,5	0,0061	1,31			14,45	0	210,7	0,0043	0,13

Kompensation am Vergleichswiderstand R_n im Brückenzweig diente. Die Ergebnisse beider Schaltungen decken sich.

Die Meßwerte von zwei Rohren sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Für das holländische Oxydrohr ist in Fig. 9 die aus den Versuchswerten

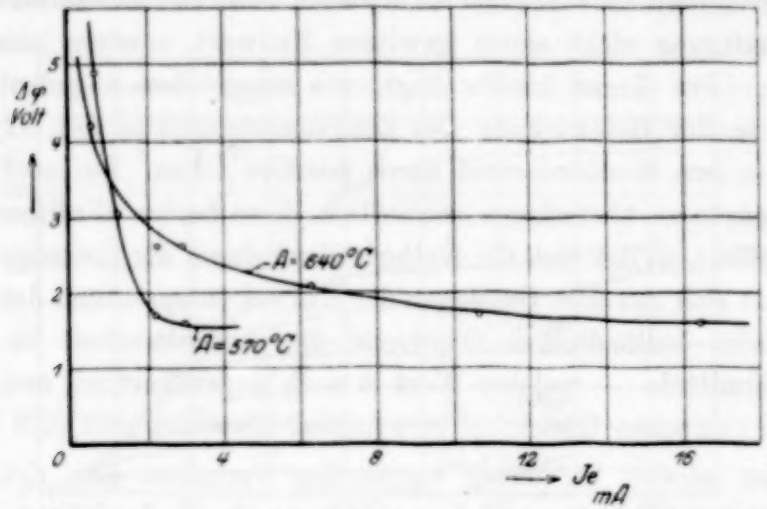


Fig. 9. Holländisches Oxydrohr, Austrittsarbeit aus dem Abkühlungseffekt.

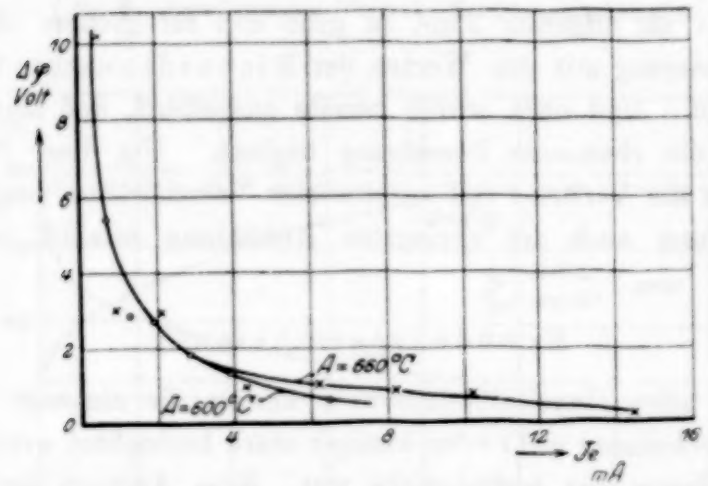


Fig. 10. OC Nr. 1, Austrittsarbeit aus dem Abkühlungseffekt.

errechnete Austrittsarbeit für verschiedene Temperaturen als Funktion des Emissionsstromes dargestellt. Die Punkte streuen etwas, weil es sehr schwierig war, den Röhrensender bzw. die Frankesche Maschine, die beide vom Netz gespeist werden mußten, zum ruhigen, stetigen Betrieb zu bringen. Die Kurven zeigen jedoch einen ganz ausgeprägten Verlauf, indem bei geringen Emissionsströmen die Austrittsarbeit sehr groß gemessen wird, sich jedoch mit Annäherung an die Sättigung einem gewissen Endwert nähert. Dieser Endwert im Sättigungsfalle ergibt sich für alle

untersuchten Temperaturen zu ungefähr 1,6 Volt, stimmt also ganz gut mit dem nach der Richardsonschen Gleichung errechneten (siehe oben) — 1,2 Volt — überein. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Siemensschen OC-Rohr, Fig. 10. Unterhalb der Sättigung ergibt sich ebenfalls die Austrittsarbeit bedeutend zu hoch, jedoch nähert sie sich mit Annäherung an die Sättigung nicht einem gewissen Endwert, sondern nimmt stetig weiter ab. Der Grund hierfür liegt, wie schon oben angedeutet wurde, zum Teil in der Heizwirkung des Emissionsstromes in der Oxydschicht, zum Teil in dem Bombardement durch positive Ionen. Bei noch größeren Emissionsströmen überwiegen schließlich diese beiden Einflüsse den Abkühlungseffekt, so daß sich die Kathode dann durch die Emission erwärmt. Jedoch läßt sich aus dem Umbiegen der Kurven entsprechend dem Kurvenverlauf beim holländischen Oxydrohr die Austrittsarbeit zu ungefähr 1,2 Volt ermitteln — welcher Wert ja auch angenähert mit dem nach der Richardsonschen Gleichung errechneten übereinstimmt (0,9 Volt).

Es ist schwer, für dieses eigenartige Verhalten eine Erklärung zu geben. Vielleicht dürfte der oben erläuterte chemische Effekt eine Rolle spielen. Darauf deutet ja auch hin, daß die Austrittsarbeit für Emissionsströme kleiner als ungefähr 2 mA zu groß und für größere Ströme fast in Übereinstimmung mit den Werten der Richardsonschen Gleichung gefunden wird. Und oben wurde bereits ausgeführt, daß bei derselben Stromgrenze die chemische Zersetzung beginnt. Um diese Fragen zu klären, sollen die Versuche mit verbesserter Versuchsanordnung, die genaueste Messung auch der geringsten Abkühlung erlaubt, wiederholt werden.

5. Ermüdungserscheinung.

Bei fast allen Oxydkathodenrohren konnte die eingangs erwähnte Ermüdungserscheinung mehr oder weniger stark beobachtet werden, selbst wenn das Vakuum das bestmögliche war. Beim Anlegen der Anodenspannung stellt sich momentan ein gewisser Emissionsstrom ein, der nach einiger Zeit auf einen konstant bleibenden Ruhewert sinkt. An einem amerikanischen Rohr der Western-Electric-Co., Type 208 A, wurde diese Erscheinung näher untersucht. Fig. 11 zeigt für verschiedene Heizungen die Emissionskennlinien, und zwar ist der Ruhewert, der sich einstellt, nachdem die Anodenspannung einige Minuten eingeschaltet ist, stark ausgezogen — J_e min —, während der Spitzenwert beim Einschalten — J_e max — gestrichelt eingetragen ist. Die beiden Werte weichen also ganz beträchtlich voneinander ab, vor allem bei schwacher

Heizung und geringen Emissionsströmen, wo der Unterschied 100 Proz. und mehr betragen kann.

Wird der zeitliche Ausgleichsvorgang zwischen Maximal- und Minimalwert untersucht, so ergeben sich die Kurven der Fig. 12. Das Abfallen der Emission, das sich leicht mit der Stoppuhr feststellen

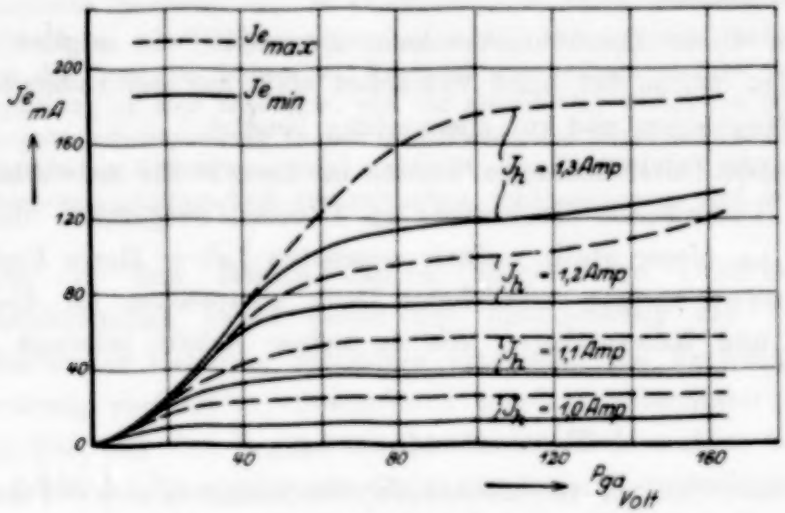


Fig. 11. Amerikanisches Oxydrohr, Ermüdungserscheinung.

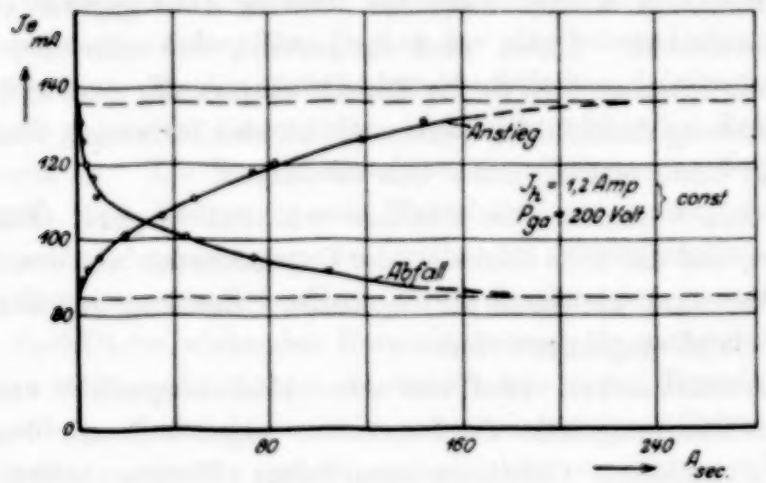


Fig. 12. Amerikanisches Oxydrohr, zeitlicher Verlauf der Ermüdungserscheinung.

läßt, erfolgt ungefähr nach einer Exponentialfunktion mit der Zeitkonstanten $\tau \sim 20$ sec. Aber auch die Erholungskurve, die sich aufnehmen läßt, indem die Emission in gewissen Zeitabständen kurzzeitig eingeschaltet und abgelesen wird, hat denselben Charakter, so daß also in derselben Zeit, in der die Ermüdung erfolgt, sich die Emission auch wieder erholt.

Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf einer Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit der Kathode infolge chemischer Vorgänge bzw. auf einer Verschlechterung des Vakuums. Anfänglich wurde eine Emission negativer Ionen vermutet, jedoch müßten diese infolge ihrer größeren Masse die Raumladungskurve bedeutend verflachen, während hier gerade das Gegenteil eintritt.

Um von dieser Ermüdungserscheinung soweit wie möglich unabhängig zu sein, wurde bei allen Versuchen stets nur der Ruhewert der Emission aufgenommen und zur Auswertung benutzt.

Vorliegende Untersuchungen wurden im Institut für Schwachstromtechnik der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt, und ich möchte auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Professor H. Barkhausen meinen herzlichsten Dank aussprechen für die rege Anteilnahme und Unterstützung, die er meiner Arbeit jederzeit zuteil werden ließ.

Zusammenfassung.

1. An einer Anzahl technischer Oxydkathodenrohre wird mit der Richardsonschen Gleichung die Austrittsarbeit bestimmt, wobei außerordentlich niedrige Werte gefunden werden.

2. Die Emission solcher Kathoden wird in Abhängigkeit von der Entgasung untersucht. Dabei wird festgestellt, daß sich eine Oxydkathode niemals entgasen läßt, da der Emissionsstrom, der die Oxydschicht in radialer Richtung durchfließt, wahrscheinlich eine Zersetzung des Oxyds hervorruft und somit ständig neues Gas entwickelt.

3. Aus dem Verhalten der Kathode während längerer Glühdauer wird gefolgert, daß die hohe Emission der Oxydkathoden von den Metallpartikelchen herrührt, die durch die chemische Zersetzung entstehen und zwischen das Oxyd eingelagert sind.

4. Die Austrittsarbeit wird aus dem Abkühlungseffekt ermittelt, wobei sich im Sättigungsfalle die Ergebnisse angenähert mit den nach der Richardsonschen Gleichung ermittelten Werten decken. Ist dagegen der Emissionsstrom kleiner als der Sättigungsstrom, so ist der Abkühlungseffekt bedeutend größer, als es der Austrittsarbeit der Oxyde entspricht.

5. Es wird eine Ermüdungserscheinung untersucht, die bei fast allen Oxydkathoden auftritt und ihren Grund wahrscheinlich in der Zersetzung des Oxyds hat.

Dresden, Inst. f. Schwachstromtechnik den 12. Februar 1926.

Über die Festigkeit und Plastizität von Wismutkristallen.

Von **M. Georgieff** und **E. Schmid** in Frankfurt a. M.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1926.)

Die plastische Dehnung von Bi-Kristallen geht durch Gleitung entlang einer (111)-Fläche in der [10$\bar{1}$]-Richtung vor sich. Streckgrenze und Reißfestigkeit sind von der Lage des Gitters zur Kraftrichtung bedingt, derart, daß der Beginn der Abgleitung an eine konstante, von der gleichzeitig wirkenden Normalspannung unabhängige Schubspannung in der Gleitfläche, das Zerreißen an die Erreichung einer kritischen Normalspannung senkrecht zur Spaltfläche gebunden ist. Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung wird untersucht.

Die in den letzten Jahren ausgeführten Untersuchungen an Metalleinkristallen haben neben der Beschreibung der Vorgänge bei der plastischen Dehnung besonders eingehend die Verfestigung bei der Kaltreckung verfolgt[1]). Neuerdings wurden insbesondere die Gesetzmäßigkeiten, die den Beginn der plastischen Deformation bzw. das Zerreißen der Kristalle regeln, zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht. Das Ergebnis dieser an Zn-Kristallen bei gewöhnlicher Temperatur und bei — 185° C und nach Fertigstellung dieser Arbeit auch an mit Cd und Sn legierten Zn-Kristallen durchgeführten Arbeiten kann kurz so zusammengefaßt werden: Der Beginn der plastischen Dehnung ist an die Erreichung einer für das Metall charakteristischen Schubspannung in der Gleitfläche gebunden, die von der gleichzeitig wirkenden Normalspannung unabhängig ist. Die Elastizitäts- bzw. Streckgrenze verliert somit beim Einkristall ihre Bedeutung als Materialkonstante und ist durch die kritischen Schubspannungen der wirkenden Gleitsysteme zu ersetzen. Für das Zerreißen der Kristalle hat sich die Erreichung einer bestimmten auf die Spaltfläche wirkenden Normalspannung als maßgebend ergeben[2]).

Die vorliegende Arbeit bezweckt nun eine Erweiterung dieses experimentellen Materials durch Untersuchung anderer Kristalle zu liefern. Als nächstes geeignetes und besonders leicht erreichbares Metall wurde Bi gewählt, das nach dem Czochralskischen Ziehverfahren leicht in Einkristallform überführbahr ist. Die so erhaltenen Einkristalle scheiden

[1]) Literaturangaben siehe z. B. bei G. Masing und M. Polanyi, Ergebn. d. exakt. Naturw. **2**, 177, 1923.

[2]) E. Schmid, Verh. d. Int. Kongr. f. angew. Mech. Delft, 1924, S. 342; P. Rosbaud und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 197, 1925; O. Haase und E. Schmid, ibid, **33**, 413, 1925. Über Reißverfestigung vgl. auch E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 918, 1925.

sich deutlich in weiche, dehnbare, welche sich bei Zimmertemperatur unter Flachschnürung plastisch dehnen und in spröde, undehnbare Kristalle, die bei der Beanspruchung ohne vorherige Dehnung nach glatten Spaltflächen reißen. Auch die bei gewöhnlicher Temperatur dehnbaren Kristalle verlieren bereits bei -80^0 C ihre Plastizität vollkommen und reißen ebenfalls in glatten Kristallflächen.

An Hauptgleitelementen der dehnbaren Kristalle wurde in Übereinstimmung mit M. Polanyi und E. Schmid[1]) die (111)-Fläche als Gleitfläche und die [10$\bar{1}$]-Richtung als Gleitrichtung gefunden. Dieselbe Fläche stellt auch die Spaltfläche der undehnbaren Kristalle dar und tritt auch als Spaltfläche der dehnbaren bei tiefer Temperatur auf.

Die Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten, die den Bruch bzw. ein Fließen eines Bi-Kristalles bedingen, ergab völlige Übereinstimmung mit den oben mitgeteilten Befunden an anderen Metallkristallen: Für das Zerreißen eines Bi-Kristalles im ungedehnten Zustande ist wieder die Normalspannung auf die Spaltfläche maßgebend, die an der Bruchgrenze stets einen konstanten Grenzwert, im Mittel 324 g/mm^2, erreicht, der noch im Bereich von -80^0 C bis $+20^0$ C als von der Temperatur unabhängig gefunden wurde. Die Zerreißfestigkeit ist daher wesentlich von der Orientierung der Reißfläche zur Kraftrichtung abhängig.

Für den Eintritt deutlichen Fließens dehnbarer Bi-Kristalle ist allein die in der Gleitfläche wirkende Schubspannung maßgebend. An der Streckgrenze erreicht sie stets denselben konstanten Grenzwert, bei Zimmertemperatur im Mittel 221 g/mm^2 Gleitfläche. Die Streckgrenze ist also gleichfalls von der Orientierung des Gitters zur Längsrichtung des Kristalldrahtes (Kraftrichtung) abhängig. Ebenso wie die Zerreißfestigkeit verliert demnach auch sie die Bedeutung einer Materialkonstanten. Während die Zerreißfestigkeit durch die Grenznormalspannung auf die Reißfläche bestimmt ist, ist die Streckgrenze durch die Grenzschubspannung pro Quadratmillimeter der Gleitfläche (in der Gleitrichtung) zu ersetzen.

Durch Dehnungsversuche bei erhöhter Temperatur wurde ferner auch die Temperaturabhängigkeit dieser Grenzschubspannung untersucht. Im Temperaturbereich von 20^0 C bis etwa 200^0 C sinkt sie annähernd linear auf etwa die Hälfte ihres Ausgangswertes, um dann bis nahe an den Schmelzpunkt (271^0 C) hin merklich konstant zu bleiben.

---

[1]) Zitiert in G. Masing und M. Polanyi (l. c.).

Aus den für gewöhnliche Temperatur gültigen Werten für die kritische Normal- und Schubspannung der (111)-Fläche folgt, daß Kristalle, in denen diese Fläche mit der Längsachse einen Winkel $> 55^0\,42'$ einschließt, undehnbar, solche mit Winkeln $< 55^0\,42'$ dehnbar sein müssen. Bei ersteren wird bei Steigerung der Belastung zuerst die Grenznormalspannung erreicht, bei den letzteren die Grenzschubspannung. Dies steht in vollem Einklang mit der Tatsache, daß kein undehnbarer Kristall mit Stellungswinkeln der (111)-Fläche $< 55^0$ gefunden wurde und kein dehnbarer mit größerem Stellungswinkel. Die Eigenschaft der Plastizität eines Bi-Kristalles bei Zimmertemperatur ist somit wesentlich durch die Orientierung des Kristallgitters zur Zugrichtung bestimmt.

Fig. 1.
Bei 20° C gedehnter Bi-Kristall.
Blick senkrecht zur Bandfläche. Vergr. = 12.

I. Spaltflächen und Gleitelemente des Bi-Kristalles.

Alle untersuchten Bi-Einkristalle wurden nach der Czochralskischen Ziehmethode aus Bi-„Kahlbaum" hergestellt. Die annähernd kreiszylindrischen Kristalle (mit etwa 1 mm² Querschnitt) zerfallen in zwei bei Zimmertemperatur deutlich verschiedene Arten: 1. spröde, undehnbare Kristalle, die im Zugversuch ohne vorherige bleibende Deformation nach einer glatten Spaltfläche zerreißen[1]), 2. weiche, dehnbare Kristalle, die bis zu etwa 100 Proz. Dehnung unter bandartiger Flachschnürung und deutlicher Gleitlinienausbildung ergeben (vgl. Fig. 1). Bereits bei -80^0 C sind jedoch auch diese Kristalle schon vollkommen undehnbar und zerreißen in einer glatten Spaltfläche. Diese Spaltfläche ergab sich stets als identisch mit der bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur wirkenden Gleitfläche[2]).

A. Pseudooktaederfläche als Spalt- bzw. Gleitfläche. Bi kristallisiert rhomboedrisch mit nur sehr geringer Abweichung vom kubischen System, die in einer Verzerrung in Richtung einer Raum-

[1]) Bei erhöhter Temperatur zeigen auch diese Kristalle plastische Dehnung unter Gleitlinienausbildung. Von den ebenfalls spröden aus zwei oder mehreren Körnern bestehenden Drähten wird in dieser Arbeit abgesehen.

[2]) In aller Ausführlichkeit ist dies in der Inauguraldissertation von M. Georgieff, Berlin 1924, bewiesen.

diagonale (der trigonalen Achse) besteht. Der Winkel zwischen der ausgezeichneten Pseudooktaederfläche (111)[1]) und einer von den drei übrigen unter sich gleichwertigen beträgt 71° 37,5′; der zwischen je zwei gleichwertigen 69° 27′. Die vom Würfel abgeleiteten Achsen des Grundrhomboeders schließen 87° 34′ miteinander ein, die vom Oktaeder abgeleiteten 57° 16′.

Durch eine große Zahl von mikroskopischen und goniometrischen Messungen wurden die von M. Polanyi und dem einen von uns angegebenen Gleitelemente: (111) als Gleitfläche und [10$\bar{1}$] als Gleitrichtung bestätigt. Auch als Spaltflächen wurden nur Pseudooktaederflächen beobachtet.

Tabelle 1 gibt für eine Reihe von Kristallen einerseits den Winkel zwischen zwei an derselben Reißstelle auftretenden Spaltflächen und andererseits den Winkel zwischen Gleitfläche und Bandreißfläche wieder. Die dabei erhaltenen Werte fallen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den für den Neigungswinkel von zwei Pseudooktaederflächen oben angegebenen zusammen. Einen weiteren Nachweis für die Identität der Spalt- und Gleitfläche mit einer Pseudooktaederfläche liefert Tab. 2, die den Winkel

Tabelle 1.
Winkel zwischen Spalt- und Gleitflächen von Bi-Kristallen.

Winkel zwischen zwei Spaltflächen (in ungedehnten Kristallen)	Winkel zwischen Gleitfläche und Bandreißfläche	
	beide Flächen an der Reißstelle vorhanden	die Lage der Gleitfläche aus elliptischer Streifung bestimmt
71° 30′	70°	71°
70 30	71 30′	70 30′
70	68 30	68 30
71	70	69
69 30	71 30	71 30
70 30		

Tabelle 2. Winkel zwischen den Streifungen auf einer freigelegten Reiß- bzw. Gleitfläche von Bi-Kristallen.

Winkel zwischen der stärksten Streifung und der			
nächst starken	schwächsten	nächst starken	schwächsten
59° 10′	61° 20′	58° 50′	—
60 40	—	60 10	59° 0′
59 30	58 30	58 35	61 0
58 05	60 30	59 20	—

[1]) Bei der hier verwendeten Indizierung wurde stets auf das aus dem Würfel abgeleitete Grundrhomboeder bezogen.

von auf der freigelegten Fläche auftretenden Streifungen enthält. Die Werte streuen wenig um 60°.

Wenn sich so auch sowohl durch Bestimmung der Flächenwinkel als auch der Winkel der Streifungen die Reiß- bzw. Gleitfläche als Pseudooktaederfläche zu erkennen gibt, so ist doch durch diese Messungen eine weitere Unterscheidung der ausgezeichneten (111)-Fläche von den drei übrigen nicht möglich. Die Tatsache jedoch, daß die Gleitfläche stets mit der bei tiefer Temperatur auftretenden Spaltfläche identisch ist, legt im Verein mit der bekannten besten Spaltbarkeit nach (111) die Annahme nahe, daß auch die wirksame Gleitfläche diese ausgezeichnete (111)-Fläche ist.

B. Pseudooktaederkante als Gleitrichtung. Die Feststellung, daß die Gleitrichtung der (111)-Fläche mit einer Pseudooktaederkante $[10\bar{1}]$ zusammenfällt, gelingt auf folgende Weise besonders einfach: Bei symmetrisch im gedehnten Kristallband liegenden Gleitellipsen fällt die Gleitrichtung mit der großen Gleitellipsenachse zusammen. In allen beobachteten Fällen, in denen die Freilegung einer symmetrisch im gedehnten Kristallband liegenden Gleitfläche gelang, zeigte sich nun, daß eine der als Pseudooktaederkanten ermittelten Streifungen parallel zur großen Ellipsenachse verläuft (Fig. 2). Da diese aber die Gleitrichtung darstellt, ist somit deren Identität mit einer Pseudooktaederkante $[10\bar{1}]$ erwiesen. Diese Richtung stellt die dichtest belegte Gitterkante, die (111)-Fläche die dichtest belegte Gitterfläche dar[1]). Die bisher stets beobachtete Tatsache, daß die mit Gitterpunkten dichtest belegten Ebenen und Richtungen durch ein Minimum der Schubfestigkeit ausgezeichnet sind, findet sich somit auch bei Bi bestätigt, worauf bereits G. Masing und M. Polanyi hingewiesen haben.

Fig. 2.

Bei 200° C gedehnter Bi-Kristall. Blick senkrecht zur Bandfläche. Nahezu symmetrische Lage der derben Gleitellipsen. Ein Teil der Reißstelle besteht aus der freigelegten Gleitfläche. Streifungen auf derselben direkt und als Schnittkante mit anderen, an der Reißstelle vorhandenen Flächen erkennbar. Eine Art von Streifungen verläuft in Richtung der großen Gleitellipsenachse (Gleitrichtung). Vergr. = 10.

---

[1]) Gitterbestimmungen: A. Ogg, Phil. Mag. **42**, 163, 1920; R. W. James, ebenda **42**, 193, 1921; L. W. Mc Keehan, Journ. Franklin Inst. 1923; O. Hassel und H. Mark, ZS. f. Phys. **23**, 269, 1924.

II. Reißfestigkeit von Bi-Kristallen.

Alle Zerreiß- und Dehnungsversuche wurden in einem Schopperschen Festigkeitsprüfer (1 kg Meßbereich) mit automatischem Schaulinienzeichner durchgeführt. Für die Versuche bei von 20° C abweichender Temperatur wurde zwischen die Klemmen der Festigkeitsmaschine ein kleines, den Versuchskristall umhüllendes zylindrisches Gefäß geschaltet[1]). Zur Erzielung tiefer Temperatur wurde es mit einer Kältemischung[2]) zur Erzielung erhöhter Temperatur mit Paraffinöl, das elektrisch geheizt wurde, gefüllt.

A. Reißfestigkeit dehnbarer Bi-Kristalle bei — 80° C. Bereits bei — 80° C sind die bei gewöhnlicher Temperatur weichen und bis etwa 100 Proz. dehnbaren Kristalle völlig spröde und undehnbar. Sie reißen bei Steigerung der Belastung ohne vorherige Dehnung nach einer glatten Spaltfläche, die oben als (111)-Fläche erkannt worden ist.

Eine große Anzahl von Zerreißversuchen ergab, daß die Reißfestigkeit (pro mm² Querschnitt) keineswegs konstant, sondern von der Lage der Spaltfläche im Drahte abhängig ist. Zerlegt man die im Moment des Zerreißens wirkende Spannung (Z) in eine Normalspannung (N) senkrecht zur Spaltfläche und in eine Schubspannung (S) in der Spaltfläche, so erhält man, wenn χ der Winkel zwischen Spaltfläche und Längs-(Kraft-)richtung ist, die Beziehungen

$$N = Z \cdot \sin^2 \chi, \tag{1}$$

$$S = Z \cdot \sin \chi \cos \chi. \tag{2}$$

Tabelle 3 enthält das Ergebnis der durchgeführten Zerreißversuche. Man sieht deutlich, daß die Reißfestigkeit systematisch mit dem Stellungswinkel χ der Spaltfläche (der einen Bereich von 28° bis 47° überdeckt) sich verändert. Die Normalspannung hingegen bleibt merklich konstant, unabhängig von der gleichzeitig wirkenden Schubspannung. Ihr Mittelwert beträgt 321 g/mm² Spaltfläche.

B. Reißfestigkeit spröder Bi-Kristalle bei 20° C und — 80° C. In gleicher Weise wie die dehnbaren Kristalle wurden auch die spröden Zerreißversuchen unterworfen. Das Ergebnis der bei Zimmertemperatur und — 80° C durchgeführten Versuche ist in den Tabellen 4 und 5 enthalten. Wieder sieht man, daß die im Moment des Zerreißens wirksame Normalspannung zur Spaltfläche eine konstante ist,

[1]) E. Schmid, Delfter Vortrag, l. c.

[2]) Als Kältebad diente eine Mischung von fester CO_2 und Aceton.

die sich in dem untersuchten Temperaturbereich von -80^0 C bis $+20^0$ C außerdem als unabhängig von der Temperatur ergibt.

Tabelle 3. Reißfestigkeit von dehnbaren Bi-Kristallen bei -80^0 C.

χ	Z in g/mm²	N in g/mm² Spaltfläche	S in g/mm² Spaltfläche	χ	Z in g/mm²	N in g/mm² Spaltfläche	S in g/mm² Spaltfläche
28^0	1310	289	543	$34^0\,30'$	987	317	461
29	1469	349	625	35	1031	339	484
30 30′	1141	284	486	36 30	911	320	435
31	1177	315	521	38	847	320	411
31 30	1243	339	554	38	792	302	385
32	1231	342	551	38	777	297	378
32	1186	335	533	39	819	325	401
32 30	1197	346	542	43 30	692	329	345
33 30	1144	345	525	44	680	329	340
33 30	1072	319	482	44 30	652	329	326
33 30	944	288	435	44 30	622	307	311
33 30	1011	308	465	46 30	625	331	312
34	1051	328	487				

$\overline{N} = 321$ g/mm²

χ = Winkel zwischen Spaltfläche und Längs-(Kraft-)richtung,
Z = Reißfestigkeit,
N = Normalspannung auf die Spaltfläche beim Zerreißen,
S = Schubspannung in der Spaltfläche beim Zerreißen.

Tabelle 4.
Reißfestigkeit von spröden Bi-Kristallen bei Zimmertemperatur[1]).

χ	Z in g/mm²	N in g/mm² Spaltfläche	S in g/mm² Spaltfläche	χ	Z in g/mm²	N in g/mm² Spaltfläche	S in g/mm² Spaltfläche
55^0	473	316	223	$64^0\,30'$	452	368	175
56 30′	477	331	220	66 30	398	335	145
60 30	467	353	200	70	415	366	134
60 30	411	311	176	70	402	354	130
61 30	409	315	177	70 30	329	292	105
62	407	316	170	70 30	333	294	106

$\overline{N} = 329$ g/mm²

Tabelle 5. Reißfestigkeit von spröden Bi-Kristallen bei -80^0 C[1]).

χ	Z in g/mm²	N in g/mm² Spaltfläche	S in g/mm² Spaltfläche
$58^0\,30'$	488	348	212
59 30	444	328	195
60	441	331	191
66 30	364	306	67
79	333	321	61

$\overline{N} = 327$ g/mm².

[1]) Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie in Tabelle 3.

Der numerische Wert der kritischen Normalspannung ist derselbe wie er schon oben für die Spaltfläche dehnbarer Bi-Kristalle bei — 80° C erhalten wurde, ein Umstand, der die kristallographische Identität der

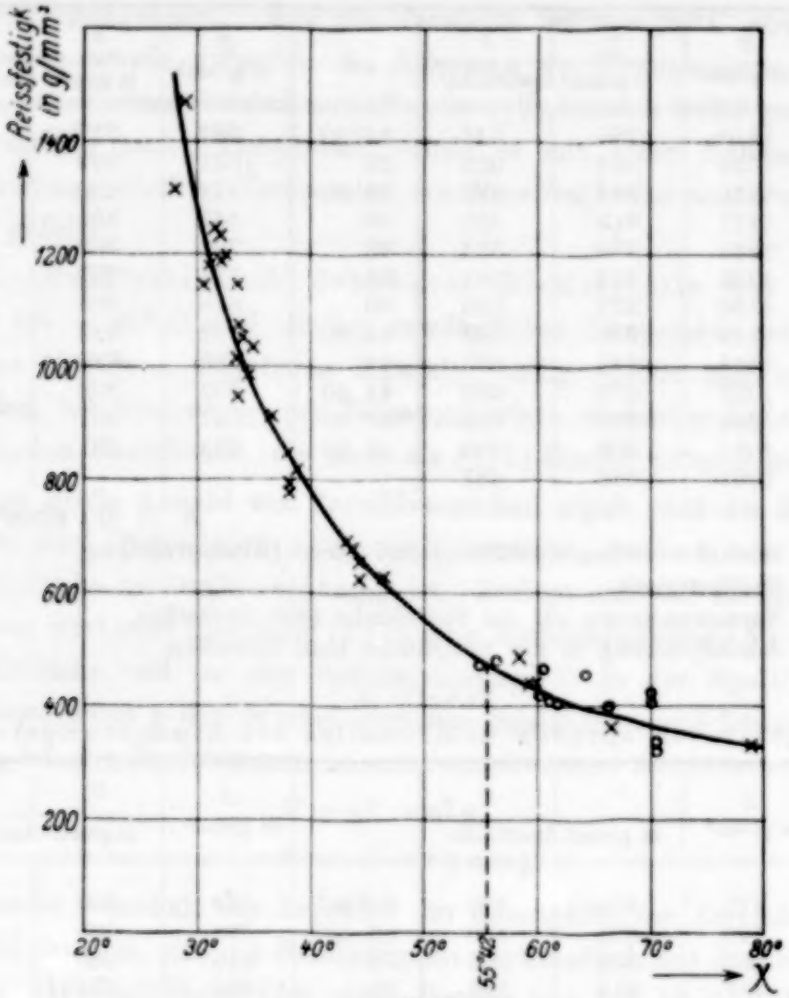


Fig. 3.

Abhängigkeit der Reißfestigkeit von Bi-Kristallen von der Lage der Spaltfläche. χ = Winkel zwischen Spaltfläche und Längs- (Zug-) richtung. Die glatte Kurve ist unter Annahme einer konstanten Grenznormalspannung zur Spaltfläche von 324 g/mm² berechnet. Die × beziehen sich auf eine Temperatur von — 80° C, die ○ auf 20° C. Alle Kristalle mit χ Winkeln $< 50°$ sind bei gewöhnlicher Temperatur dehnbar, alle übrigen spröde. 55° 42′ ist der aus kritischer Normal- und Schubspannung der (111)-Fläche ermittelte Grenzwinkel.

Spaltflächen bei den verschiedenen Arten von Kristallen (spröden und dehnbaren) erneut dartut.

Als Mittelwert für die kritische Normalspannung erhält man aus allen 42 Versuchen (der Stellungswinkel der Spaltfläche variiert von 28° bis etwa 80°) 324 g/mm² Spaltfläche.

Es hat sich somit ergeben, daß die Reißfestigkeit von Bi-Kristallen im ungedehnten Zustand wesentlich von der Orientierung der Reißfläche

zur Längsrichtung abhängt. Diese Abhängigkeit ist derart, daß im Moment des Zerreißens die Normalspannung zur Spaltfläche einen bestimmten Grenzwert (324 g/mm²) erreicht. Die Reißfestigkeit in g/mm² Querschnitt ist somit durch den Ausdruck

$$Z = \frac{324}{\sin^2 \chi} \tag{3}$$

bestimmt.

Eine graphische Darstellung dieser Verhältnisse ist nochmals in Fig. 3 gegeben. Die glatte Kurve ist nach (3) berechnet. Sie gleicht die Beobachtungen gut aus.

III. Plastizität von Bi-Kristallen.

Die plastische Dehnung von Bi-Kristallen geht, wie bereits besprochen, durch Biegegleitung entlang einer Pseudooktaederfläche in Richtung einer Pseudooktaederkante vor sich. Der Kristall schnürt sich dabei zum flachen Bande ein. In den Fig. 1 und 2 sind gedehnte Kristalle im Blicke senkrecht zur Bandfläche dargestellt. Die Lage der Gleitfläche ist durch die elliptische Streifung deutlich erkennbar.

Die Durchführung der Dehnungsversuche erfolgte wieder in dem Schopperschen Festigkeitsprüfer unter automatischer Aufzeichnung der Dehnungskurve. Die Einspannlänge der Kristallstäbe betrug bei den Versuchen in der Hitze 19 mm; bei gewöhnlicher Temperatur wurden bis 30 mm lange Stücke verwendet. Die anfängliche Belastungsgeschwindigkeit betrug etwa 100 g in 5 Minuten.

Der Beginn deutlicher plastischer Dehnung (Streckgrenze) äußert sich durch einen mehr oder minder scharfen Knick in der Dehnungskurve. Sei F die an der Streckgrenze herrschende Spannung [1]), so ergibt sich, wenn χ der Winkel zwischen Gleitfläche und Längsrichtung ist [2]), für die beiden auf die Gleitfläche als Normal- und Schubspannung bezogenen Komponenten N und S analog wie oben:

$$N = F . \sin^2 \chi, \tag{1a}$$

$$S = F . \sin \chi \cos \chi. \tag{2a}$$

Diese Berechnungsweise für die Schubspannung setzt allerdings voraus, daß die Gleitrichtung mit der Richtung größter Schubkraft in der Gleitfläche, also der großen Ellipsenachse, zusammenfällt, eine

[1]) Gegeben durch die am Festigkeitsprüfer bestimmte Last an der Knickstelle der Dehnungskurve und den Querschnitt des Kristalldrahtes.

[2]) Die Bestimmung von χ erfolgte durch goniometrische Vermessung der bei tiefer Temperatur freigelegten Gleitfläche.

Vereinfachung, die bei den hier untersuchten Kristallen, die im gedehnten Zustand fast durchweg symmetrische Lage der Gleitellipsen im Bande aufwiesen, völlig berechtigt war [1]).

A. Streckgrenze bei 20° C. Konstanz der kritischen Schubspannung. Das Ergebnis von 30 Dehnungsversuchen zur Bestimmung der Streckgrenze bei Zimmertemperatur ist in Tabelle 6 niedergelegt. Man sieht, daß die Spannung (F) mit wachsendem Stellungswinkel der Gleitfläche abnimmt, die Normalspannung (N) dauernd zunimmt, die Schubspannung (S) dagegen keinen systematischen Gang mit der Ausgangslage der Gleitfläche aufweist, sondern mit geringer Streuung um einen Mittelwert von 221 g/mm² Gleitfläche schwankt.

Tabelle 6. Streckgrenze von Bi-Kristallen bei 20° C.

χ	F in g/mm²	S in g/mm² Gleitfläche	N	χ	F in g/mm²	S in g/mm² Gleitfläche	N
28°	566	235	126	40°	447	220	185
28	505	210	113	40 30′	480	237	202
29	539	229	128	41	432	214	185
29	502	213	118	41	408	202	175
30 30′	532	232	136	42 30	439	218	198
31 30	472	210	129	43 30	448	224	213
32	462	207	128	43 30	421	210	200
33 30	456	209	138	44	427	213	206
33 30	497	230	153	44 30	410	205	201
35	485	228	159	44 30	449	225	221
35	461	216	152	44 30	439	219	217
37	442	212	158	45 30	444	222	224
38	441	214	167	46	454	227	234
38	492	239	188	46 30	472	236	250
39	459	224	182	46 30	477	238	252

$\bar{S}_{20} = 221$ g/mm²

χ = Winkel zwischen Gleitfläche und Längs- (Kraft-)richtung,
F = Streckgrenze,
S = Schubspannung in der Gleitfläche an der Streckgrenze,
N = Normalspannung zur Gleitfläche an der Streckgrenze.

Noch deutlicher tritt dieser Tatbestand in der graphischen Darstellung Fig. 4 hervor. Die unter der Annahme einer konstanten Grenzschubspannung von 221 g/mm² an der Streckgrenze (F) durch die Beziehung

$$F = \frac{221}{\sin\chi\cos\chi} \tag{4}$$

berechnete Kurve gleicht die Beobachtungen gut aus.

[1]) Diese Vereinfachung kann im Höchstfall (wenn die Gleitrichtung 30° mit der großen Ellipsenachse einschließt) einen Fehler von 13 Proz. bedingen.

Die Versuche ergeben somit, daß für den Eintritt deutlicher plastischer Dehnung von Bi-Kristallen bei Zimmertemperatur allein die Schubspannung in der Gleitfläche unabhängig von der gleichzeitig wirkenden Normalspannung maßgebend ist. Ihr kritischer Wert beträgt 221 g/mm² Gleitfläche. Ebenso wie die Reißfestigkeit von Bi-Kristallen (im un-

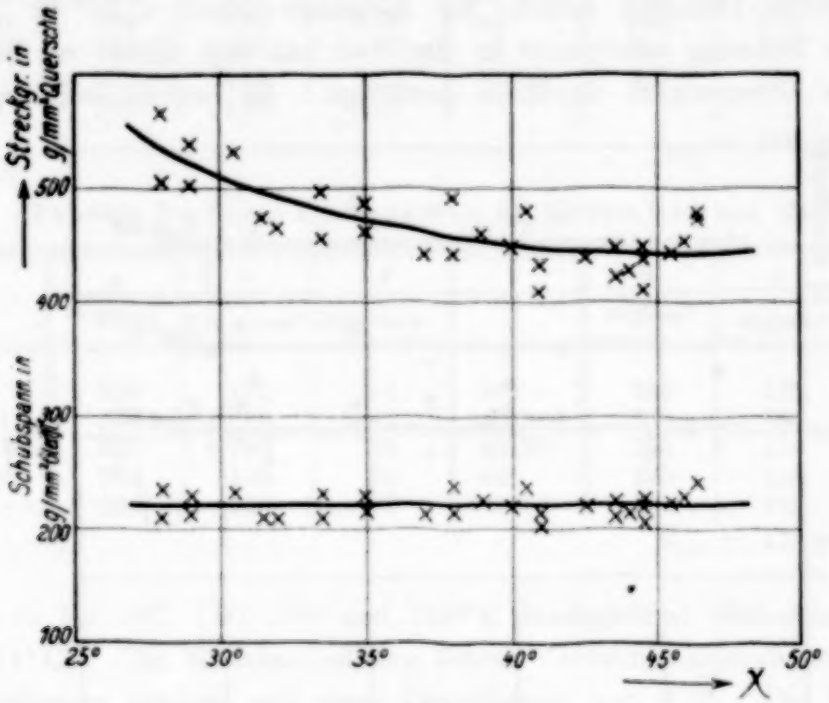


Fig. 4.

Streckgrenze und kritische Schubspannung von Bi-Kristallen in Abhängigkeit von der Lage der Gleitfläche. χ = Winkel zwischen Gleitfläche und Längs- (Zug-) richtung. Die glatte Kurve ist unter Annahme einer konstanten Grenzschubspannung in der Gleitfläche von 221 g/mm² berechnet.

gedehnten Zustand) ist sonach auch die Streckgrenze keine Konstante, sondern wesentlich von der Lage des Kristallgitters im Drahte abhängig.

Die bereits hervorgehobene Tatsache der Identität von Gleit- und Reißfläche bei Bi-Einkristallen läßt nun auf Grund der experimentell bestimmten Werte für kritische Normal- und Schubspannung voraussagen, wie sich ein Kristall mit vorgegebener Lage der Gleitfläche im Zugversuch verhält. Wird bei Steigerung der Belastung zuerst die kritische Normalspannung erreicht, so reißt der Kristall ohne vorherige plastische Dehnung, wird dagegen zuerst die kritische Schubspannung erreicht, so setzt Dehnung ein. Der Winkel χ_0 für die Gleitfläche, der diese beiden Fälle voneinander scheidet, ist durch die Bedingung Reißfestigkeit

$=$ Streckgrenze ($Z = F$) bestimmt. Sein Wert ist demnach aus (3) und (4) durch die Gleichung

$$\tan \chi_0 = \frac{324}{221} = 1{,}466.$$

bestimmt. Daraus ergibt sich $\chi_0 = 55^0 42'$. Für Neigungswinkel der Gleitfläche zur Längsrichtung $> 55^0 42'$ müßte der Kristall im Zugversuch ohne Dehnung reißen, für Neigungswinkel $< 55^0 42'$ müßte plastische Dehnung erfolgen. In der Tat hat sich dieser so indirekt bestimmte Grenzwinkel durchaus bestätigt. Es wurde kein spröder

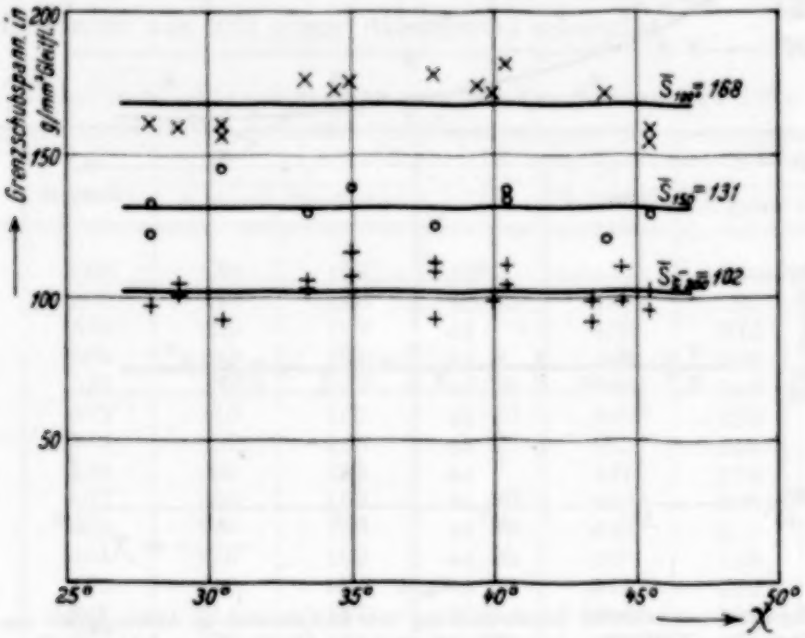


Fig. 5.
Unabhängigkeit der Grenzschubspannung von Bi-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen von der Lage der Gleitfläche. χ = Winkel zwischen Gleitfläche und Längs-(Zug-)richtung.

Bi-Kristall mit einem Stellungswinkel der Spaltfläche $< 55^0$ gefunden und kein dehnbarer mit einem Stellungswinkel $> 55^0$ [vgl. die Tabellen 3 bis 5] [1]).

B. Kritische Schubspannung bei erhöhter Temperatur. Um die Plastizität dehnbarer Bi-Kristalle, die nach dem obigen durch die kritische Schubspannung an der Streckgrenze zu beschreiben ist, auch in ihrer Temperaturabhängigkeit zu verfolgen, wurden im weiteren Dehnungs-

[1]) Eine völlig analoge Beobachtung wurde von dem einen von uns an Zn-Kristallen bei -185^0 C gemacht. Hier entscheidet ebenfalls der Stellungswinkel der Gleitfläche, ob ein Kristall dehnbar ist oder nicht (E. Schmid, Delfter Vortrag, l. c.).

Tabelle 7. Streckgrenze von Bi-Kristallen bei 100° C [1]).

χ	P in g/mm²	S in g/mm²	N Gleitfläche	χ	P in g/mm²	S in g/mm²	N Gleitfläche
28°	387	161	86	38°	365	178	139
29	375	159	89	39 30′	354	174	144
30 30′	359	156	92	40	348	171	144
30 30	367	160	93	40 30	366	181	154
33 30	383	176	116	44	342	171	165
34 30	375	173	119	45 30	318	159	160
35	372	175	122	45 30	307	154	155
35	362	170	119				

$\overline{S}_{100} = 168$ g/mm²

Tabelle 8. Streckgrenze von Bi-Kristallen bei 150° C.

χ	P in g/mm²	S in g/mm²	N Gleitfläche	χ	P in g/mm²	S in g/mm²	N Gleitfläche
28°	316	132	71	38°	258	125	102
28	293	122	65	40 30′	275	136	116
30 30′	333	145	85	40 30	271	134	114
33 30	284	130	86	44	239	120	116
35	294	138	97	45 30	258	129	130

$\overline{S}_{150} = 131$ g/mm²

versuche bei 100, 150, 200 und 250° C durchgeführt (Schmelzpunkt des Bi 271° C). Die Konstanthaltung dieser Versuchstemperaturen während der Dehnung erfolgte mit einer Genauigkeit von $\pm 5°$. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Tabellen 7, 8, 9 und 10 enthalten. Durchgehends tritt zunächst die Abhängigkeit der Streckgrenze von der Lage der Gleitfläche deutlich hervor. Die Schubspannung dagegen bleibt bei ein und derselben Temperatur wieder merklich konstant wie außerdem noch aus der graphischen Darstellung in Fig. 5 hervorgeht. Die Mittelwerte, um die die kritische Schubspannung bei den einzelnen Temperaturen schwankt, sind

$$\overline{S}_{20} = 221 \text{ g/mm}^2,$$
$$\overline{S}_{100} = 168 \quad ,,$$
$$\overline{S}_{150} = 131 \quad ,,$$
$$\overline{S}_{200} = 101 \quad ,,$$
$$\overline{S}_{250} = 103 \quad ,,$$

[1]) Die Bedeutung der Buchstaben in den Tabellen 7 bis 10 ist dieselbe wie in Tabelle 6.

Tabelle 9. Streckgrenze von Bi-Kristallen bei 200° C.

χ	F in g/mm²	S in g/mm²	N Gleitfläche	χ	F in g/mm²	S in g/mm²	N Gleitfläche
28°	234	97	52	40°	199	98	82
29	236	100	56	40 30′	225	111	95
30 30′	213	92	54	43 30	196	98	93
33 30	228	105	70	44 30	196	98	97
35	228	107	75	45 30	190	95	96
38	231	112	88				

$\bar{S}_{200} = 101$ g/mm²

Tabelle 10. Streckgrenze von Bi-Kristallen bei 250° C.

χ	F in g/mm²	S in g/mm²	N Gleitfläche	χ	F in g/mm²	S in g/mm²	N Gleitfläche
28°	239	99	53	38°	224	109	85
29	248	105	58	40 30′	211	104	89
33 30′	230	106	56	43 30	182	91	86
35	244	115	80	44 30	221	110	109
38	189	92	72	45 30	204	102	103

$S_{250} = 103$ g/mm²

Höhere Erhitzung als auf 200° brachte überraschenderweise kein weiteres Absinken der kritischen Schubspannung mehr. Der für 250° erhaltene Mittelwert ist derselbe wie der für 200° C gefundene [1]).

Fig. 6 stellt schließlich auch noch graphisch die beobachtete Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung an der Streckgrenze im Bereich von Zimmertemperatur bis zum Schmelzpunkt dar. Man sieht, daß von 20 bis etwa 200° C die Schubspannung linear mit der Temperatur absinkt und dann bei weiterer Temperaturerhöhung bis nahe an den Schmelzpunkt konstant bleibt. Die Versuche sind mit der Annahme nicht in Widerspruch, daß das Absinken auf den für die Schmelze gültigen Wert Null sich unstetig bei der Temperatur des Schmelzpunktes vollzieht, daß also auch Kristalle von der Temperatur des Schmelzpunktes eine endliche Streckgrenze besitzen [2]).

[1]) Bei dem Bestreben, Dehnungsversuche in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes (271° C) durchzuführen, gelangen schließlich noch acht Dehnungsversuche bei etwa 265°. Die dabei erhaltene kritische Schubspannung betrug 112 g/mm². Dieser leichte Anstieg der Schubfestigkeit bei Annäherung unmittelbar an den Schmelzpunkt ist wohl nicht reell, sondern durch Versuchsfehler bedingt.

[2]) Vgl. hierzu A. Joffé (ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924; Verh. d. Int. Kongr. f. angew. Mech. Delft 1924, S. 64), der fand, daß die röntgenographisch bestimmte Elastizitätsgrenze von Steinsalz und Al- und Mg-Kristallen mit steigender Temperatur kontinuierlich abfällt und sich bei Annäherung an den Schmelzpunkt der Null nähert.

In Übereinstimmung hiermit steht die Tatsache, daß sich für die Härte polykristallinen Materials bei der Temperatur des Schmelzpunktes stets von Null verschiedene, endliche Werte ergeben haben [1]). Allerdings sind die bei den Härtebestimmungen erhaltenen Abnahmen erheblich größere als sie hier für die kritische Schubspannung gefunden wurden [2]). Da für die Härte aber nicht nur die Formfestigkeit, sondern auch die Verfestigbarkeit von Bedeutung ist, und auch diese bei erhöhter Temperatur erheblich sinkt, so ist der um so vieles ausgeprägtere Einfluß der Temperatur dem Sinne nach verständlich.

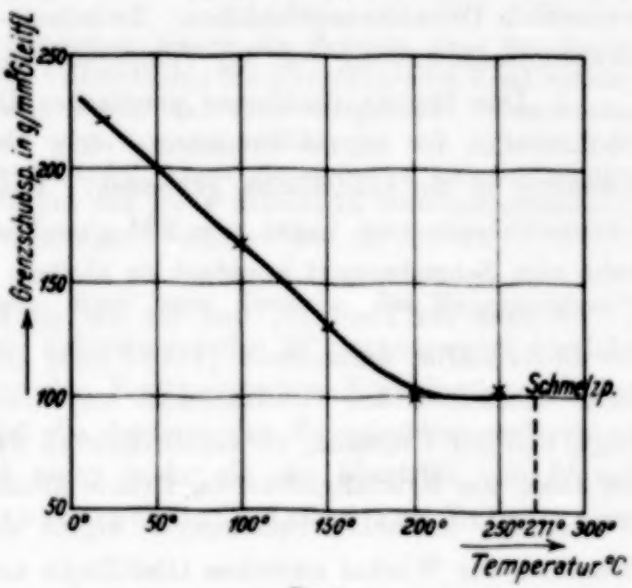


Fig. 6.
Temperaturabhängigkeit der Grenzschubspannung von Bi-Kristallen.

Auch nach tieferer Temperatur hin kann die zwischen + 20 und 200° C erfüllte Linearität der Beziehung zwischen kritischer Schubspannung und Temperatur nicht bestehen bleiben. Dies geht aus dem zufolge geradlinigen Verlaufes für — 80° C extrapolierten Wert von 285 g/mm² hervor. Wie Tabelle 3 zeigt, führt auch eine Schubspannung von 625 g/mm² bei dieser Temperatur noch zu keiner Abgleitung.

Eine Rekristallisation haben wir bei der Warmreckung von Bi-Kristallen niemals beobachtet. Einige orientierende Versuche zeigten uns, daß auch an bei Zimmertemperatur gedehnten Kristallen nur sehr schwer Kornneubildung zu erzielen ist

IV. Zusammenfassung.

1. Die Pseudooktaederfläche (111) stellt die beste Spalt- und Gleitfläche, eine Pseudooktaederkante [10$\bar{1}$] die beste Gleitrichtung des

[1]) Vgl. P. Ludwik, ZS. f. phys. Chem. **91**, 232, 1916; F. Sauerwald, ZS. f. Metallkde. **16**, 315, 1924.

[2]) So fand P. Ludwik für die Härte von Bi bei der Temperatur des Schmelzpunktes nur den achten Teil des für gewöhnliche Temperatur gültigen Wertes.

Bi-Kristalles dar. Es sind dies die dichtest belegte Ebene und Kante des Bi-Gitters.

2. Das Zerreißen von Bi-Kristallen im ungedehnten Zustand ist an die Erreichung einer kritischen Normalspannung senkrecht zur Spaltfläche (111) von 324 g/mm² geknüpft. Die Reißfestigkeit ist somit wesentlich Orientierungsfunktion. Zwischen — 80 und + 20° C ist diese Grenznormalspannung von der Temperatur unabhängig.

3. Der Beginn deutlicher plastischer Dehnung (Streckgrenze) von Bi-Kristallen ist an die Erreichung einer bestimmten kritischen Schubspannung in der Gleitfläche gebunden. Von 20 bis 200° C sinkt diese Grenzschubspannung linear von 221 g/mm² auf 101 g/mm², um dann bis nahe zum Schmelzpunkt konstant zu bleiben.

4. Aus der Tatsache, daß für die als Hauptgleit- und Spaltfläche des Bi-Kristalles auftretende (111)-Fläche im ungedehnten Zustand eine nicht überschreitbare Grenznormal- und Grenzschubspannung existiert, folgt, daß der Umstand, ob ein Bi-Kristall dehnbar oder spröde ist, von der Lage des Kristallgitters im Drahte abhängt. Aus den numerischen Werten der kritischen Spannungen ergibt sich, daß bei Steigerung der Belastung für Winkel zwischen Gleitfläche nnd Längsrichtung $> 55°42'$ Zerreißen ohne vorherige plastische Dehnung, für Winkel $< 55°42'$ dagegen plastische Dehnung eintreten müßte. Die Versuche sind hiermit in Übereinstimmung.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1923/24 im Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem, ausgeführt.

Hamburg/Frankfurt a. M., im Januar 1926.

Energiesatz und Rydbergprinzip in der Quantenmechanik.

Von **F. London** in Stuttgart.

(Eingegangen am 17. März 1926.)

Es wird beim Beweise des Energiesatzes bereits die Existenz einer Erhaltungsgröße W vorausgesetzt, welche eine Umschreibung des Rydbergschen Kombinationsprinzips bedeutet. Indes läßt sich zeigen, daß diese weitgehende Voraussetzung entbehrlich ist. Der Energiesatz wird bewiesen unabhängig vom Kombinationsprinzip. Es erweist sich als zweckmäßig, einen allgemeineren Differentialkalkül zu benutzen, in welchem die beiden von Born definierten Differentialquotienten als „Verjüngungen" enthalten sind.

In der Quantenmechanik wird beim Beweise des Energiesatzes[1]) bereits die Existenz einer Erhaltungsgröße W vorausgesetzt, welche ihrerseits eine Umschreibung des Rydbergschen Kombinationsprinzips erlaubt. Hierdurch erscheint die Aussage des Energiesatzes weitgehend antizipiert. In der Tat ist nicht mehr als die Identität von H mit W + Const. bewiesen — vorausgesetzt, daß diese Erhaltungsgröße W existiert.

Unbeschadet der Anregung, welche gerade vom Kombinationsprinzip bei der induktiven Auffindung des Matrizenkalküls ausgegangen ist, wird es in einer endgültigen Quantenmechanik nicht die Rolle eines Axioms zu spielen haben. Dann aber wird der Energiesatz zu einer wesentlich tiefer liegenden Aussage werden, die ebenso weit davon entfernt ist trivial zu sein, wie der Energiesatz der klassischen Mechanik.

Durch die Quantenbedingung

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i} 1$$

gewinnt die Bornsche Differentiation erster Art nach p oder q die arithmetisierte Form

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial f(p, q)}{\partial p} = fq - qf, \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial f(p, q)}{\partial q} = pf - fp.$$

Entsprechend führen die kanonischen Grundgleichungen auf eine arithmetisierte Form der Differentiation von p und q nach der Zeit:

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{p} = Hp - pH, \quad \frac{h}{2\pi i} \dot{q} = Hq - qH. \tag{1}$$

---

[1]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926, im folgenden „l. c."; M. Born und P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925.

Würde man versuchen, nach dem klassischen Vorbild die Erhaltung der Energie zu beweisen durch Bildung des Ausdruckes:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial H}{\partial p}\dot{p} = \frac{\partial H}{\partial q}\cdot\frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p}\cdot\frac{\partial H}{\partial q},$$

so sieht man, daß diese Übertragung unstatthaft ist[1]). Es gilt durchaus nicht das Gesetz:

$$\frac{df(q(t))}{dt} = \frac{\partial f}{\partial q}\cdot\frac{dq}{dt}, \tag{3*}$$

wenn man zu Matrizen und den bisher üblichen Matrizendifferentiationen übergeht.

In Übereinstimmung zur bisherigen Anwendung in der Quantenmechanik wird man wünschen, unter der Ableitung der Matrix $\boldsymbol{f}$ nach einem Skalar x (z. B. der Zeit t) diejenige Matrix zu verstehen, deren Komponenten sich durch gliedweise Differentiation berechnen gemäß:

$$\left(\frac{d\boldsymbol{f}}{dx}\right)_{ik} = \frac{df_{ik}}{dx}. \tag{2}$$

Ist $\boldsymbol{f}$ mittelbar über $\boldsymbol{q}$ von x abhängig, wobei $\boldsymbol{q}$ eine Matrix ist, so folgt aus (2)

$$\left(\frac{d\boldsymbol{f}}{dx}\right)_{ik} = \sum_{l,m}\frac{\partial f_{ik}}{\partial q_{lm}}\frac{dq_{lm}}{dx}. \tag{3}$$

Das also ist die Übertragung der Regel (3*) für die mittelbare Differentiation auf die Matrizenanalysis.

Die Differentialquotienten $\frac{\partial f_{ik}}{\partial q_{lm}}$, welche in (3) zwangsläufig auftreten, sind die allgemeinsten Gebilde, die bei der Differentiation einer Matrix nach einer Matrix vorkommen können[2]). Sie bilden die Komponenten einer vierdimensionalen Matrix. Wie man sich leicht überzeugt, ergeben sich übrigens aus dieser vierdimensionalen Matrix die beiden Bornschen Differentialquotienten, welche zweidimensionale Matrizen sind, durch den Prozeß der „Verjüngung", wie er in der Tensoralgebra üblich ist. Je nachdem, ob man nach den Indizes des Zählers oder des Nenners verjüngt, erhält man:

$$\sum_{l,m}\frac{\partial f_{ik}}{\partial q_{lm}}\delta_{lm} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{f}}{\partial \boldsymbol{q}}\right)_{ik} \tag{4}$$

„Differentialquotient erster Art" [l. c. Gleichung (3), Kap. 1].

[1]) Sei z. B. $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{p}^2 + \boldsymbol{q}^2$, so ist

$$\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{p}}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{q}} - \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{q}}\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{p}} = 4(\boldsymbol{pq} - \boldsymbol{qp}) = \frac{2h}{\pi i}\mathbf{1}.$$

[2]) Ich verdanke es der Liebenswürdigkeit von Herrn Reichenbach, auf diesen allgemeinen Begriff der Differentiation aufmerksam geworden zu sein.

$$\sum_{k,i} \frac{\partial f_{ik}}{\partial q_{lm}} \delta_{ki} = \left(\frac{\partial f}{\partial q}\right)_{ml} \tag{5}$$

„Differentialquotient zweiter Art" [l. c. Gleichung (4), Kap. I].

Ist $f = f(p, q)$, so verallgemeinert sich (3) in folgender Weise:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{ik} = \sum_{l,m} \frac{\partial f_{ik}}{\partial q_{lm}} \frac{dq_{lm}}{dx} + \sum_{l,m} \frac{\partial f_{ik}}{\partial p_{lm}} \frac{dp_{lm}}{dx}. \tag{3a}$$

Wir betrachten mit Born als allgemeinste Matrizenfunktion:

$$F = \sum_i \alpha_i \prod_{j=1}^{n} x_{j_i},$$

wobei $x_{j_i} = p$ oder q ist und $j_i = 1_i, 2_i \ldots n_i$ die Stellenzahl eines Faktors im i-ten (nicht kommutativen) Produkt kennzeichnet. Die α_i sind Skalare. Die kanonischen Gleichungen (1) haben für p und q dieselbe Form und gestatten daher die einfache Zusammensetzung:

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{x}_{j_i} = H x_{j_i} - x_{j_i} H, \tag{1a}$$

nach (3a) erhält man [1]):

$$\dot{F} = \sum_i \alpha_i \left[\dot{x}_{1_i} \prod_{j=2}^{n} x_{j_i} + \sum_{l=2}^{n-1} \prod_{j=1}^{l-1} x_{j_i} \dot{x}_{l_i} \prod_{j=l+1}^{n} x_{j_i} + \prod_{j=1}^{n-1} x_{j_i} \dot{x}_{n_i} \right]$$

oder gemäß (1a):

$$= \sum_i \alpha_i \left[H x_{1_i} \prod_{j=2}^{n} x_{j_i} - \sum_{l=1}^{n-1} \prod_{j=1}^{l} x_{j_i} H \prod_{j=l+1}^{n} x_{j_i} + \sum_{l=2}^{n} \prod_{j=1}^{l-1} x_{j_i} H \prod_{j=l}^{n} x_{j_i} - \prod_{j=1}^{n-1} x_{j_i} x_{n_i} H \right] \frac{2\pi i}{h}$$

Hier heben sich die Mittelglieder, die äußeren enthalten die Funktion F. Es ergibt sich:

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{F} = HF - FH,$$

für $F = H$ erhält man:

$$\frac{h}{2\pi i} \dot{H} = HH - HH = 0.$$

Hiermit ist der Energiesatz unabhängig vom Kombinationsprinzip und ohne jede „Symmetrisierung" bewiesen.

Stuttgart, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, März 1926.

[1]) Man erkennt leicht, daß (3a) zu den Regeln der Produktdifferentiation führt, wobei die Reihenfolge der Faktoren zu beachten ist.

Über die kleinen freien Schwingungen eines abzählbar unendlichen Systems.

Von **Aurel Wintner** in Budapest.

(Eingegangen am 17. März 1926.)

Es werden die linearisierten Schwingungen eines gewissen unendlichen Systems um eine Gleichgewichtslage untersucht. Die Bedingungen, die dabei dem System auferlegt werden, schließen das Auftreten eines Bandenspektrums noch nicht aus. Trotzdem ergibt sich eine kanonische Darstellung der Lösungen auf Grund der zu den Abschnitten gehörigen Linienspektra.

Es sei das unendliche Differentialsystem

$$\frac{dy_i}{dt} = a_{i0} + \sum_{k=1}^{\infty} a_{ik} y_k \quad (i = 1, 2, \ldots) \tag{1}$$

mit konstanten Koeffizienten vorgelegt. Wir setzen voraus, daß

$$\sum_{k=0}^{\infty} |a_{ik}| < \Omega_0 < +\infty \quad (i = 1, 2, \ldots), \tag{2}$$

wobei Ω_0 beliebig groß sein kann. Die Anfangsbedingungen sollen durch

$$(y_i(t))_{t=0} = y_i(0) = 0 \tag{3}$$

gegeben sein. Wir wollen zunächst beweisen, daß es eindeutig bestimmte Potenzreihen

$$y_i(t) = \sum_{j=1}^{\infty} b_{ij} t^j \tag{4}$$

gibt, die das System (1) formal befriedigen und auch konvergieren; und zwar sind sie in jedem ganz im Endlichen liegenden Gebiete gleichmäßig beschränkte ganze Funktionen.

Setzt man nämlich (4) in (1) ein, so ergeben sich die Bedingungsgleichungen

$$b_{i1} = a_{i0}, \tag{5}$$

$$j b_{ij} = \sum_{k=1}^{\infty} a_{ik} b_{kj-1}, \quad j > 1. \tag{6}$$

Aus (2), (5) folgt, daß $|b_{i1}| < \Omega_0$. Mit Rücksicht auf (2) kann also b_{i2} aus (6) eindeutig berechnet werden, und man hat $2!\,|b_{i2}| < \Omega_0^2$ usw. Allgemein ergibt sich die Abschätzung $j!\,|b_{ij}| < \Omega_0^j$, woraus die Behauptung folgt.

Wie man sich leicht überzeugt, besteht die folgende Umkehrung dieses Satzes: Ist $Y(t) = \sum_{j=1}^{\infty} B_j t^j$ eine solche Potenzreihe, daß $j!\,|B_j| < \Omega^j$,

$j = 1, 2, \ldots$, so kann das System (1), (3) gemäß einer Bedingung (2) derart gewählt werden, daß $Y(t)$ mit einem $y_i(t)$ identisch wird. Die Potenzreihen, die den Bedingungen (1), (2), (3) genügen, können also auf Grund des Anwachsens ihrer Koeffizienten charakterisiert werden.

Wir werden uns einer Verschärfung des vorher bewiesenen Satzes bedienen. Betrachten wir die $y_i(t)$ in ihrer Abhängigkeit von den (unendlich vielen) Koeffizienten. Setzen wir also

$$y_i = y_i(t; a_{10}, a_{20}, a_{11}, \ldots), \quad y_i(0; a_{10}, a_{20}, a_{11}, \ldots) = 0, \tag{7}$$

dann läßt sich folgendes behaupten[1]): Die y_i von (7) sind als Potenzreihen von unendlich vielen Veränderlichen durch (1) eindeutig definiert, und diese Potenzreihen sind für jeden Wert von t absolut konvergent, falls eine Bedingung (2) erfüllt ist. Dabei versteht man unter einer Potenzreihe von unendlich vielen Veränderlichen einen Ausdruck von der Gestalt $\sum_{\nu=1}^{\infty} m_\nu$, wobei m_ν ein Mononom von je endlich vielen Veränderlichen bezeichnet; sie kann also nach ganzen Formen wachsenden Grades von abzählbar vielen Veränderlichen geordnet werden, und umgekehrt.

Es sei nun $n > 0$ eine ganze Zahl, und es bedeute $y_{in}(t)$, $i = 1, 2, \ldots n$ die Lösung der folgenden Aufgabe:

$$\frac{dy_{in}}{dt} = a_{i0} + \sum_{k=1}^{n} a_{ik} y_{kn}, \quad y_{in}(0) = 0 \text{ (Abschnittbildung).}$$

Die $y_{in}(t)$ sind also nur für $i \leqq n$ definiert. Sie lassen sich aus den y_i von (7) offenbar derart erzeugen, daß man in (7) $a_{ik} = 0$ setzt, wenn wenigstens eine der Ungleichungen $i \leqq n$, $k \leqq n$ nicht erfüllt ist. Daraus folgt nach dem Obigen unmittelbar, daß

$$y_i(t) \equiv \lim_{n=\infty} y_{in}(t),$$

und zwar besteht diese Limesgleichung für ein jedes i gleichmäßig in jedem Kreise.

Bevor wir zur Behandlung der Schwingungsaufgabe übergehen, müssen wir noch einige Bemerkungen vorausschicken. Sind die Anfangsbedingungen nicht durch (3) gegeben, sondern weiß man nur, daß die $|y_i(0)|$ unterhalb einer von i unabhängigen Schranke bleiben, so läßt sich diese Aufgabe mit Hilfe einer Translation nach Einführung von noch weiteren Parametern auf eine Aufgabe vom Typus (1), (2), (3) zurückführen. Bei diesen beiden Aufgaben sind auch die Lösungen der beiden Abschnittsaufgaben für ein jedes n miteinander bzw. identisch, wenn man

[1]) Vgl. meine Mitteilung Math. Ann. **95**, 544—556, 1926.

die Abschnittbildung auch in den absoluten Gliedern berücksichtigt und bei jedem n dieselben Anfangswerte verwendet wie bei $n = \infty$.

Es versteht sich von selbst, daß analoge Sätze bestehen, wenn in (1) $\frac{d^2 y_i}{dt^2}$ an Stelle $m \frac{dy_i}{dt}$ steht; wenn nicht $1 \leqq i < +\infty$, sondern $-\infty < i < +\infty$ usw.

Es sei nun das Differentialsystem

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_{ik} x_k \quad (i = 1, 2, \ldots)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$\left(x_i(t)\right)_{t=0} = x_i(0), \qquad \left(\frac{d}{dt} x_i(t)\right)_{t=0} = x_i'(0)$$

vorgelegt. Die Zahlen $x_i(0)$, $x_i'(0)$ sollen dem Betrage nach unterhalb einer von i unabhängigen Grenze bleiben. Es sei ferner

$$\sum_{k=1}^{\infty} |\alpha_{ik}| < \Omega' < +\infty \quad (i = 1, 2, \ldots). \tag{8}$$

Ist dann

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2 x_{in}}{dt^2} = \sum_{k=1}^{n} \alpha_{ik} x_{kn}, \quad x_{in}(0) = x_i(0), \quad x_{in}'(0) = x_i'(0), \\ (i = 1, 2, \ldots n), \end{aligned}\right| \tag{9}$$

so ist nach dem Obigen

$$x_i(t) = \lim_{n=\infty} x_{in}(t). \tag{10}$$

Wir setzen voraus, daß $\alpha_{ik} = \alpha_{ki} \gtreqless 0$ und daß die quadratische Form $\sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \alpha_{ik} x_i x_k$ negativ definit ist. Dann ist nach bekannten Sätzen der Elementarteilertheorie die allgemeine Lösung von (9) von säkularen Gliedern frei; man hat

$$x_{in}(t) = \sum_{\nu=1}^{2n} c_{i\nu n} \exp\left(t \lambda_{\nu n} \sqrt{-1}\right), \tag{11}$$

wobei die $\lambda_{\nu n}$ $(\nu \leqq 2n)$ reelle, voneinander auch bei festgehaltenem n nicht notwendig verschiedene, von den Anfangsbedingungen unabhängige und durch die Matrix eindeutig bestimmte n-äre Orthogonalinvarianten bedeuten. Setzt man (11) in (10) ein, so ergibt sich

$$x_i(t) = \lim_{n=\infty} \sum_{\nu=1}^{2n} c_{i\nu n} \exp\left(t \lambda_{\nu n} \sqrt{-1}\right), \tag{12}$$

und zwar besteht (12) für ein jedes i gleichmäßig auf jeder endlichen t-Strecke.

Es folgt offenbar aus (8) noch nicht, daß die quadratische Form $\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}\alpha_{ik}x_ix_k$ vollstetig ist. Sonst wäre auch (10) (und auch noch mehr) bei gehöriger Wahl der Anfangsbedingungen nach einer Hilbertschen Hauptachsentransformation trivial. Tatsächlich ist aber auch bei beschränkten Formen bloß unter der Voraussetzung (8) die Behandlung des Systems auf Grund von abzählbar vielen, von n unabhängigen Normalkoordinaten unmöglich, da ein Bandenspektrum auftreten kann[1]). Unser Resultat besagt eben, daß dieser Umstand umgangen werden kann, wenn man die Abschnittbildung nicht bei der quadratischen Form vornimmt, sondern unmittelbar an das Differentialsystem herantritt, d. h., wenn man statt der potentiellen Gesamtenergie (Doppelsumme) die einzelnen Kräfte (einfache Summen) betrachtet. Umgekehrt, aus der Vollstetigkeit, d. h. aus der Identität des Linienspektrums mit dem abgeschlossenen Gesamtspektrum, folgt das Bestehen von (8) noch nicht[2]). Man beachte aber, daß das Bestehen von (8) wohl verträglich ist mit dem gleichzeitigen Nichterfülltsein der folgenden Bedingungen:

$$\lim_{i=\infty}\sum_{k=1}^{\infty}\alpha_{ik}=0,$$

$$|\alpha_{ik}|\leqq A_k,\quad i,k=1,2,\ldots\quad\text{mit}\quad\sum_{k=1}^{\infty}A_k<+\infty.$$

Budapest, 15. März 1926.

---

[1]) Siehe einfache Beispiele bei Hilbert, Gött. Nachr. 1906, S. 207—209, wobei unsere Bedingung (8) erfüllt ist.

[2]) Zum Beispiel bei $\alpha_{ik}=\frac{1}{ik}$.

Die Anwendung der Methode von Kurlbaum und Günther-Schulze[1]) zur Photometrie von Spektrallinien.

(Einfluß der Spaltbreite.)

Von **Carl Heinrich** in Berlin.

(Eingegangen am 26. März 1926.)

Es wird das Problem des Spalteinflusses beim photometrischen Vergleich einer Spektrallinie mit einem kontinuierlichen Spektrum speziell im Hinblick auf die Methode von Kurlbaum und Günther-Schulze behandelt. Eingeführt wird der Begriff der „schwarzen Temperatur einer Spektrallinie für die Spaltbreite b" und im Zusammenhang mit den Bestimmungsstücken einer Linie („Schwerpunkt", „Breite" und „Energieverteilung") der Begriff ihrer „wahren schwarzen Temperatur".

§ 1. Einführung und Problemstellung. Bei der Methode der Spektralphotometrie von Kurlbaum und Günther-Schulze[1]) bildet man den am schwarzen Körper geeichten Vergleichsstrahler — Nernststift oder kleine Kohlefadenlampe — und den zu untersuchenden Strahler X in natürlicher Größe auf dem Spalt eines Spektrometers ab. Man verändert den durch den geeichten Vergleichsstrahler gehenden Strom I so lange, bis für einen schmalen Wellenlängenbezirk λ beide Spektren gleich hell erscheinen. Aus der Eichkurve des Vergleichsstrahlers für diese Wellenlänge[2]) (Isochromate mit I als Abszisse und T^0 absolut als Ordinate) entnimmt man die zu I gehörige „schwarze Temperatur"[3]) T des Strahlers X für die Wellenlänge λ. Die Werte für T und λ in die Wiensche Gleichung eingesetzt, ergeben die Emission des Strahlers X für diese Wellenlänge.

Diese Überlegung ist von der Spaltbreite des Kollimatorrohres nur dann unabhängig, falls in X ein Strahler mit kontinuierlichem Spektrum ist. Stellt man dagegen auf gleiche Helligkeit zwischen einer Spektrallinie und dem kontinuierlichen Spektrum des Vergleichsstrahlers ein und verändert man nun allein die Spaltbreite, so erscheint beim Aufdrehen des Spaltes die Linie dunkler, beim Zudrehen dagegen heller als das

---

[1]) F. Kurlbaum u. A. Günther-Schulze, Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 428, 1903. Eine eingehende Beschreibung enthält auch die Arbeit: C. Heinrich, Spektralphotometrische Untersuchungen an einer Acetylenflamme und an dem negativen Glimmlicht in Neon und Helium. Handschr. Diss. Berlin 1926.

[2]) Vorteilhaft ist hierzu ein grauer Strahler, wie ihn die Kohlefadenlampe darstellt. Diese kann man ohne weiteres für alle Wellenlängen anwenden, wenn sie für eine Wellenlänge im Anschluß an den schwarzen Körper geeicht ist (siehe die Dissertation).

[3]) L. Holborn und F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. **10**, 225, 1903.

kontinuierliche Spektrum in diesem Spektralbezirk. Hieraus folgt, daß man nur von der schwarzen Temperatur einer Spektrallinie bei einer bestimmten Spaltbreite sprechen kann, worauf im Zusammenhang mit der genannten Methode F. Patzelt[1]) zuerst hingewiesen hat.

Welche Schlüsse kann man nun aus dieser Temperaturgröße hinsichtlich der vom Strahler X an der Spektrallinie λ ausgesandten Energie ziehen?

§ 2. Behandlung des Problems. F. Patzelt[1]) suchte die schwarze Temperatur einer Spektrallinie bei unendlich schmalem Spalt extrapolatorisch aus Messungen zu bestimmen, die er an einzelnen Linien unter stufenweiser Änderung der Spaltbreite vornahm. Doch kam er zu keinem positiven Ergebnis.

Bei dem Studium der Literatur fand ich, daß das Problem im Prinzip schon seit Jahren gelöst worden ist[2]), so daß danach meine Arbeit sich darauf beschränkte, die Lösung auf die vorliegende Methode anzuwenden. Eine eingehende Behandlung der Frage des Spalteinflusses im Zusammenhang mit den vorliegenden Arbeiten findet sich in meiner Dissertation[3]).

Man habe für die von X ausgesandte Spektrallinie λ (λ bezeichne den „Schwerpunkt" der Linie) von der endlichen „Breite" ($\Delta\lambda$) die zur Spaltbreite b gehörige schwarze Temperatur T_b^0 absolut ermittelt. Der sich durch Einsetzen von T_b und λ in die Wiensche Gleichung ergebende Wert möge mit $E_s(T_b, \lambda)$, also:

$$E_s(T_b, \lambda) = c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda} \cdot \frac{1}{T_b}}, \tag{1}$$

die Emission des Strahlers X an der diskreten Wellenlänge λ möge mit $E(X)_\lambda$ bezeichnet werden. — Unter dem Dispersionsfaktor $\beta(b)_\lambda$ des optischen Systems für die Linie λ verstehe man die Differenz derjenigen diskreten Wellenlängen, die im „Idealspektrum" (sehr schmaler Spalt) an den Stellen liegen, an denen sich bei endlich breitem Spalt die linke bzw. die rechte Kante des Spaltbildes der Wellenlänge λ befindet. (Prismensatz stehe im Minimum der Ablenkung: siehe Kayser, Bd. I, S. 563.)

---

[1]) F. Patzelt, ZS. f. techn. Phys. **4**, 66, 1923; vgl. auch F. Patzelt: Über die Temperatur der Krater einiger Bogenlampenkohlen und der Strahlung des Flammenbogens zwischen ihnen. Handschr. Diss. Berlin 1922.

[2]) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**, 177, 1889. F. Paschen, Wied. Ann. **60**, 712, 1897. H. Zahn, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 974, 1913. Siehe auch: H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie **1** (1. Aufl.), 303—318 und 562—571, ferner H. Kayser, Astronom. Nachr. **135**, 1, 1894.

[3]) C. Heinrich, a. a. O.

Einstellung auf gleiche Helligkeit zwischen Spektrallinie λ und dem kontinuierlichen Spektrum des Vergleichsstrahlers im Gebiete des Spaltbildes dieser Linie bedeutet, daß die Flächenhelligkeiten in beiden Gebieten gleich groß sind. Dieser Satz erhält im Anschluß an die genannten Arbeiten[1]) folgende mathematische Form:

$$\int E(X)_\lambda \, d\lambda = \beta(b)_\lambda \, E_s(T_b, \lambda), \tag{2}$$

wobei das linke Integral über die „Breite" der Linie zu erstrecken ist. (Voraussetzung ist, daß die Aperturblende des optischen Systems jenseits des Vergleichsstrahlers in Richtung auf das Spektrometer zu sitzt. Andernfalls geht noch das Verhältnis der räumlichen Winkel, in die X und V frei hineinstrahlen können, in die Beziehung ein. — Genaueres darüber findet sich in der Dissertation.)

Ist die Energieverteilung innerhalb der Spektrallinie der „Breite" ($\Delta\lambda$) symmetrisch zu der diskreten Wellenlänge λ, dem „Schwerpunkt" der Linie, so kann man für das Integral den Ausdruck schreiben:

$$\int_{\lambda - \frac{\Delta\lambda}{2}}^{\lambda + \frac{\Delta\lambda}{2}} E(X)_\lambda \, d\lambda = \tfrac{1}{2}(\Delta\lambda) \, E(X)_\lambda. \tag{3}$$

Gleichung (2) geht dann in den Ausdruck über:

$$\tfrac{1}{2} E(X)_\lambda \, (\Delta\lambda) = E_s(T_b, \lambda) \, \beta(b)_\lambda. \tag{4}$$

Dreht man den Spalt zu, so wird für eine bestimmte Breite ($b = b'$) der zugehörige Wert von $\beta(b')_\lambda$ gerade gleich $\frac{1}{2}(\Delta\lambda)$ sein. In diesem Falle ist

$$E(X)_\lambda = E_s(T_{b'}, \lambda). \tag{4a}$$

Die bei dieser Spaltbreite b' ermittelte schwarze Temperatur $T_{b'}$ (in Wirklichkeit ist an ein Photometrieren bei diesen sehr kleinen Spaltbreiten nicht zu denken) ist dann vor den bei anderen Spaltbreiten ermittelten Temperaturen T_b dadurch ausgezeichnet, daß sie, zusammen mit λ in die Wiensche Gleichung eingeführt, die Emission des Strahlers X an der Wellenlänge λ ergibt. Diese schwarze Temperatur $T_{b'}$ zeichnet man daher als die „wahre schwarze Temperatur" der Spektrallinie vor den anderen Größen T_b aus.

Zur Bestimmung dieser „wahren schwarzen Temperatur" ist also einerseits die Kenntnis der Linienbreite, andererseits die Kenntnis der Energieverteilung in der Linie nötig, ohne die eine Lösung des in

[1]) Siehe Anmerkung 2, S. 783.

Gleichung (3) auftretenden Integrals nicht möglich ist. Allein aus photometrischen Messungen bei verschiedenen Spaltbreiten kann man nicht (etwa extrapolatorisch) die „wahre schwarze Temperatur" finden.

Unabhängig von der Kenntnis der Linienbreite und Energieverteilung, sowie auch von der angewandten Spaltbreite (sofern $b \geqq b'$ ist) führt der photometrische Vergleich von Spektrallinie und kontinuierlichem Spektrum des am schwarzen Körper geeichten Strahlers zur Kenntnis der von dem Strahler X an der Wellenlänge $(\lambda - \frac{1}{2}\Delta\lambda)$ bis $(\lambda + \frac{1}{2}\Delta\lambda)$ ausgesandten Energie.

§ 3. Photometrische Messungen an Spektrallinien bei verschieden breitem Spalt. Zur experimentellen Nachprüfung der Gleichung (2) habe ich photometrische Messungen an Spektrallinien unter stufenweiser Veränderung der Spaltbreite von 0,20 bis 0,08 mm vorgenommen. Die sich ergebenden Kurven [b Abszisse, $E_s(T_b, \lambda)$ Ordinate] sind innerhalb der Meßfehler Hyperbeln, wie es Gleichung (2) fordert, falls man $\beta(b)_\lambda$ proportional mit b setzt, was für nicht zu große Spaltbreiten ohne weiteres zulässig ist.

Vereinigt man die Gleichungen (1) und (2), so ergibt sich ein Ausdruck der Form:

$$\log b = (1/T_b) \cdot A + B, \tag{5}$$

wo A und B für eine Linie konstant sind: $(\log b)$ als Abszisse und $(1/T_b)$ als Ordinate eines rechtwinkligen Systems ergeben eine gerade Linie.

In meiner Dissertation sind diese Messungen durch Tabellen und Kurven belegt.

Berlin, 25. März 1926.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Spektra des Rb^+ und des Kr.

Von **O. Otsuka** in Bonn.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1926.)

Der ultraviolette Teil des Funkenspektrums des Rb und ein Teil des Spektrums des Kr werden gemessen. Die Verschiebung der Intensitätsverteilung der Cyanbanden im Gemisch mit Kr wird beschrieben.

Die Spektren des Kryptons und des ionisierten Rubidiums müssen nach dem Verschiebungssatz ähnliche Struktur zeigen. Von beiden Spektren liegen bis jetzt nur unzureichende Messungen vor. Es wird hier versucht, diese zu erweitern, um damit die Unterlage für Strukturuntersuchungen zu schaffen.

1. Rb^+. Das Spektrum des Rb^+ ist vor kurzem von Reinheimmer[1]) mit genügender Genauigkeit zwischen λ 7315 und λ 3321 gemessen worden. Er fand zugleich Gruppen konstanter $\Delta\nu$. Für das Ultraviolett liegt die Messung von Dunoyer[2]) vor, die aber nur mit kleiner Dispersion gemacht, daher sehr ungenau ist. Für die Strukturfragen des Spektrums des Rb^+ ist das Ultraviolett, in dem die Linien sich häufen, sehr wichtig, weil die Vergrößerung der Rydbergkonstante bei der Ionisation in bekanntem Sinne wirkt. Ich habe daher die Messung nach Ultraviolett fortgesetzt.

Um das Funkenspektrum zu erzeugen, habe ich zunächst nach Dunoyer elektrodenlose Ringentladungen benutzt. Dazu wurde eine Quarzröhre von 2,5 bis 3,5 cm Durchmesser und 10 cm Länge in die Spule einer Hochfrequenzleitung, die sich in einem Heizofen aus Asbest befand, gebracht. Die Röhre wurde so geheizt, daß eine Stelle derselben den kältesten Teil bildet, um zu vermeiden, daß der Rb-Dampf sich am Fenster kondensiert.

Durch viele Vorversuche mit Glasröhren mit Rb, Cs und Hg wurden günstigste Bedingungen für große Helligkeit und isoliertes Erscheinen des Funkenspektrums ermittelt. Dafür ist erstens der Druck, der seinerseits von der Heiztemperatur abhängt, maßgebend. Das Leuchten setzt unstetig ein, wenn mit der Erhöhung der Heiztemperatur der Dampfdruck

---

[1]) H. Reinheimmer, Ann. d. Phys. (4) **71**, 162, 1923.
[2]) L. Dunoyer, C. R. **173**, 427, 1921; Journ. de phys. (6) **3**, 261, 1922.

eine gewisse untere Grenze überschritten hat, was bei etwa 160° eintritt und nach Hackspills[1]) Dampfdruckmessungen noch unterhalb 0,06 mm Hg liegt. Aus naheliegendem Grunde erscheint das hohe Anregung beanspruchende Funkenspektrum bevorzugt, je kleiner der Dampfdruck ist; denn mit dem Sinken des Druckes steigt die freie Weglänge der Elektronen und damit das Spannungsgefälle, das die Elektronen durchlaufen. Bei kleinem Druck verteilt sich die Leuchterscheinung in den ganzen Raum. Mit Steigerung der Temperatur ändert sich die Farbe vom Blau zu rötlichem Violett; die Intensität des Funkenspektrums verschiebt sich zugunsten des Bogenspektrums, und das anfangs den ganzen Raum erfüllende Leuchtphänomen zieht sich nach der Peripherie zu einem Zylinder zusammen, um bei weiterer Steigerung des Druckes wieder zu verschwinden. Die Größe des erregenden Ringstromes übt gleichfalls einen großen Einfluß aus. Es kommt hauptsächlich auf die Gradienten des induzierten Stromes an. Dieser steigt mit der Vergrößerung der Funkenstrecke auf ihre maximale Schlagweite. Der Funke muß den Charakter eines ausgesprochenen Abreißfunkens haben.

Die elektrodenlose Entladung hat den Nachteil, daß sie eine räumlich ausgebreitete Lichtquelle von geringer Flächenhelligkeit darstellt. Das bedingt eine Verlängerung der Expositionszeit, die verhängnisvoll ist, da der Rb-Dampf Quarzfenster schnell angreift. Infolgedessen habe ich später, nach Versuchen mit allen möglichen Anregungsmethoden, andere Lichtquellen verwendet. Ich habe die kondensierte Entladung durch eine mit Helium gefüllte Röhre[2]) benutzt, in der ein kleiner Partialdruck des Rb-Dampfes hergestellt wurde. Die Röhre wurde so konstruiert, daß das aufgekittete Quarzfenster weit von der Entladungsbahn entfernt lag (Fig. 1). Die Elektroden bestanden aus Eisenzylindern. Beim Einschmelzen der Zuleitungen wurde Bleiglas vermieden. Das benutzte Rb habe ich nach dem Verfahren von Hackspill[3]) aus RbCl hergestellt. Das aus dem Reaktionsgemisch abdestillierte Metall wurde nach mehrmaliger fraktionierter Destillation an die Stelle *A* (Fig. 1) geleitet; darauf wurde die Röhre mit Helium gefüllt. Der Druck betrug

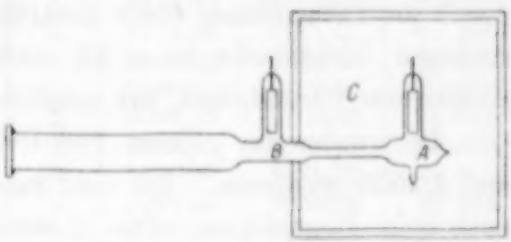


Fig. 1.

[1]) L. Hackspill, Ann. de chim. (8) **28**, 611, 1913.
[2]) G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 963, 970, 1910.
[3]) l. c.

einige Millimeter Hg. Zum Betrieb wird die Röhre nur bis zur Stelle *B* (Fig. 1) im Heizofen *C* auf 200 bis 250° erhitzt, wodurch das anfangs bei *A* kondensierte Rb durch die Kapillare allmählich nach dem anderen Röhrenteil diffundiert und gleich bei *B* sich kondensiert. Dadurch wird vermieden, daß der Rb-Dampf das Quarzfenster und vor allem den Kitt angreift. Wegen der Verzögerung der Diffusion durch die Kapillare und wegen des sehr kleinen Dampfdruckes dauert es sehr lange, bis beträchtliche Mengen Metall abdiffundieren. Während dieser Zeit wird die Röhre mit kondensiertem Strom beschickt und zur Aufnahme aufgestellt.

Das Vordringen in das weitere, noch für das große Gitter zugängliche Ultraviolett ist leider wegen des schlechten Quarzfensters nicht gelungen. Da mir die Zeit für die Herstellung neuer Röhren fehlte, habe ich die Weiterverfolgung des Funkenspektrums des Rb einstweilen aufgegeben.

Die Aufnahme wurde mit einem 6,4-m-Gitter in der ersten Ordnung gemacht. Die Dispersion beträgt 2,62 Å.-E./mm. Als Normalen dienten in dem ultravioletten Gebiet, in dem die Interferometermessungen fehlen, die Gittermessungen von Burns [1]). Die Expositionsdauer betrug bei den Aufnahmen mit elektrodenloser Ringentladung drei Stunden und war durch die Lebensdauer einer derartigen Quarzröhre bedingt. Wegen der geringen Lichtstärke habe ich ziemlich breite Spalte genommen, auf Kosten der Genauigkeit, um möglichst viele Linien zu erhalten.

Es wurden im ganzen 168 Rubidiumfunkenlinien zwischen λ 3195 und λ 2559 gemessen. Ich fand keine Linien der Verunreinigungen und auch keine Bogenlinien. Die 13 stärksten Linien im langwelligen Gebiet stimmen mit den von Reinheimmer gemessenen, und die meisten stärkeren Linien durchweg mit den von Dunoyer gemessenen Linien überein. Die Linien sind alle scharf und besitzen keine für ihre Zugehörigkeit zu den gewissen Serien charakteristischen Kennzeichen. Die folgende Tabelle 1 gibt die Wellenlängen in Luft, ferner dieselben reduziert auf das Vakuum nach Meggers und Peters [2]) und in der letzten Spalte die entsprechenden Wellenzahlen.

2. Das erste Kryptonspektrum. Das Spektrum des Kryptons wurde zuerst von Ramsay und Travers beobachtet. Die Messung wurde seitdem einige Male wiederholt [3]). Alle älteren Messungen wurden mit kleiner Dispersion gemacht und sind daher völlig unzureichend. Die

[1]) H. Kayser und H. Konen, Handbuch der Spektroskopie **7**, 405.
[2]) W. F. Meggers und C. G. Peters, Bull. Bur. Stand. **14**, 697, 1917.
[3]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **5**, 645.

Tabelle 1. Das ultraviolette Funkenspektrum des Rubidiums.

Intensität	λ Luft	λ Vakuum	ν	Intensität	λ Luft	λ Vakuum	ν
1	3595,91	3596,93	27 801,5	7	3271,03	3271,97	30 562,6
0	3587,08	3588,10	27 869,9	1	3268,33	3269,27	30 587,9
4	3577,98	3578,99	27 940,8	5	3264,85	3265,79	30 620,4
5	3577,41	3578,43	27 945,2	6	3262,15	3263,09	30 645,8
4	3557,83	3558,84	28 099,7	3	3253,82	3254,75	30 724,3
1	3545,37	3546,38	28 199,0	2	3234,64	3235,57	30 906,5
9	3541,23	3542,24	28 230,7	4	3230,55	3231,48	30 945,6
9	3531,62	3532,63	28 307,5	7	3222,64	3223,57	31 021,5
10	3521,46	3522,46	28 389,2	3	3221,70	3222,63	31 030,5
2	3526,53	3517,53	28 429,5	3	3200,04	3200,97	31 240,6
3	3513,88	3514,88	28 450,5	8	3198,77	3199,69	31 253,0
8	3511,19	3512,19	28 472,3	1	3192,19	3193,11	31 317,4
0	3501,08	3502,08	28 554,5	0	3185,51	3190,42	31 343,7
15	3492,75	3493,75	28 622,6	0	3185,52	3186,44	31 383,0
2	3483,84	3484,83	28 695,8	4	3169,43	3170,34	31 542,3
3	3480,71	3481,70	28 721,6	1	3161,11	3162,02	31 625,3
5	3474,46	3475,45	28 773,3	0	3153,36	3154,27	31 703,1
10	3461,60	3462,58	28 880,2	1	3151,66	3152,57	31 720,1
0	3453,97	3454,96	28 943,5	5	3148,98	3149,89	31 747,2
0	3447,88	3448,86	28 994,9	0	3147,00	3147,92	31 767,1
0	3446,75	3447,73	29 004,5	0	3135,80	3136,71	31 886,6
10	3439,35	3440,33	29 067,0	3	3134,90	3135,81	31 889,7
7	3434,72	3435,70	29 106,2	1	3122,03	3122,93	32 021,2
8	3434,25	3435,24	29 110,1	5	3119,00	3119,90	32 052,4
0	3425,64	3426,61	29 183,3	5	3114,88	3115,78	32 094,7
5	3421,16	3422,14	29 221,5	6	3111,43	3112,33	32 130,3
6	3415,66	3416,64	29 268,5	1	3106,50	3107,40	32 181,2
2	3400,18	3401,15	29 401,8	3	3099,73	3100,62	32 251,4
7	3393,12	3394,09	29 463,0	2	3098,55	3099,44	32 263,9
6	3372,61	3373,58	29 643,5	2	3094,90	3095,80	32 301,8
0	3362,94	3363,93	29 727,7	0	3092,85	3093,74	32 323,3
3	3361,49	3362,45	29 740,2	0	3088,64	3089,54	32 367,3
0	3360,94	3361,90	29 745,1	5	3086,91	3087,80	32 385,5
6	3353,98	3354,94	29 806,6	0	3085,75	3086,64	32 398,5
8	3347,00	3347,96	29 868,9	1	3078,50	3079,39	32 474,0
4	3344,73	3345,69	29 889,3	4	3070,76	3071,65	32 555,8
8	3340,61	3341,57	29 926,1	2	3069,82	3070,71	32 565,8
7	3333,61	3334,57	29 990,1	1	3065,25	3066,15	32 614,2
7	3331,62	3332,58	30 006,8	0	3061,26	3062,14	32 656,9
7	3330,27	3331,22	30 018,9	1	3051,43	3052,32	32 762,0
2	3329,91	3330,87	30 023,6	4	3041,53	3042,41	32 868,7
4	3327,17	3328,12	30 047,0	4	3039,68	3040,56	32 888,7
3	3323,34	3324,34	30 081,3	1	3024,89	3025,77	33 049,4
8	3321,56	3322,52	30 097,7	5	3023,66	3024,54	33 062,9
0	3308,20	3309,15	30 219,2	1	3005,88	3006,75	33 258,1
4	3306,93	3307,88	30 230,8	1	2999,56	3000,43	33 328,6
5	3304,42	3205,37	30 353,7	4	2987,47	2988,36	33 463,3
3	3300,73	3301,68	30 289,1	5	2970,80	2971,66	33 651,2
8	3286,47	3287,42	30 419,0	4	2968,16	2969,03	33 681,2
5	3281,49	3282,43	36 465,3	5	2967,51	2968,37	33 688,5
0	3279,89	3280,83	30 480,0	0	2960,04	2960,91	33 773,5
0	3277,03	3277,97	30 516,0	6	2956,12	2956,98	33 818,3
0	3275,62	3276,56	30 520,9	0	2952,95	2953,81	33 854,8

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Intensität	λ Luft	λ Vakuum	ν	Intensität	λ Luft	λ Vakuum	ν
2	2951,05	2951,91	33 876,3	2	2733,61	2734,42	36 570,9
3	2949,68	2950,54	33 892,2	1	2732,25	2733,06	36 589,1
0	2920,35	2921,21	34 231,9	1	2716,54	2717,35	36 800,6
0	2916,14	2916.99	34 281,9	3	2713,92	2714,72	36 836,2
0	2910,21	2911,06	34 353,2	3	2711,82	2712,62	36 864,7
0	2907,54	2908,39	34 383,3	1	2706,08	2706,88	36 942,9
1	2904,18	2905,03	34 423,1	0	2698,47	2699,27	37 047,0
3	2903,72	2904,57	34 428,6	1	2693,91	2694,71	37 109,8
0	2897,12	2897,97	34 507,0	1	2688,08	2688,87	37 190,3
0	2894,32	2895,17	34 530,3	2	2684,17	2684,96	37 244,4
2	2876,73	2877,58	34 751,5	0	2681,29	2682,09	37 284,4
1	2873,93	2874,77	34 785,4	0	2660,85	2661,64	37 570,7
0	2872,98	2873,72	34 798,1	3	2656,70	2657,49	37 629,5
3	2869,82	2870,66	34 835,2	0	2656,13	2656,92	37 637,6
3	2845,52	2846,35	35 132,7	0	2653,48	2654,27	37 677,1
0	2843,44	2843,27	35 170,7	1	2650,72	2651,51	37 714,4
0	2842,03	2842,86	35 175,9	0	2648,08	2648,87	37 751,9
0	2838,51	2839,34	35 219,4	0	2645,61	2646,40	37 787.2
2	2827,00	2827,83	35 362,8	3	2636,87	2637,65	37 912,5
2	2816,81	2817,64	35 490,8	1	2635,61	2636,39	37 930,6
2	2812,18	2813,01	35 549,1	5	2631,80	2632,58	37 985,5
6	2807,63	2808,45	35 606,8	0	2623,73	2624,51	38 103,4
3	2800,32	2801,14	35 699,7	0	2622,13	2622,90	38 125,7
5	2798,91	2799,74	35 717,7	2	2586,91	2587,68	38 644,7
3	2783,84	2784,66	35 911,0	0	2583,80	2584.57	38 691,1
3	2773,79	2774,63	36 040,9	0	2577,18	2577,95	38 790,6
1	2763,14	2763,96	36 180,0	1	2573,76	2574,52	38 842,1
2	2761,13	2761,95	36 206,4	0	2567,31	2568,08	38 939,7
1	2745,57	2746,38	36 411,6	3	2561,92	2562,69	39 022,5
1	2742,42	2743,23	36 453,3	0	2559,61	2560,38	39 056,7
0	2741,08	2741,89	36 484,1				

vollständigste Messung stammt von Baly[1]). Er nannte das Spektrum je nach der Anregung, analog Argon, das erste oder das zweite. Das zweite Spektrum umfaßt weitaus die größere Anzahl von Linien. In neuerer Zeit lieferte Meggers[2]) sehr exakte Interferometermessungen von 17 der stärksten Linien des ersten Spektrums, und Merrill[3]) maß mit dem 3-m-Gitter 41 Linien zwischen λ 6421 und λ 8929. Es fehlt eine genaue Messung unterhalb λ 6420[4]).

[1]) E. C. C. Baly, Proc. Roy. Soc. **202**, 183, 1903.

[2]) W. F. Meggers, Scient. Pap. Bur. Stand. **17**, 193, 1921, Nr. 414.

[3]) P. W. Merrill, ebenda **15**, 251, 1919, Nr. 345.

[4]) Nach Abschluß dieser Arbeit ersah ich aus dem Bericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, daß dort Versuche mit einer Kryptonröhre angestellt wurden, die anscheinend der hier in Bonn benutzten, von Skaupy angegebenen Neonröhre analog ist.

Das benutzte Krypton wurde freundlicherweise von der Linde A.-G. zur Verfügung gestellt, der ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte. Das Gas enthielt außer Xenon noch geringe Verunreinigungen. Aber ich habe auf die weitere Reinigung verzichtet, da mir das sehr seltene Gas nur in geringer Menge zur Verfügung stand und bei der Reinigung einiger Verlust unumgänglich ist. Das Gas wurde in die vorher sorgfältig gereinigten Geisslerröhren für Längsdurchsicht mit großen Elektroden eingeleitet. Der Druck betrug einige Millimeter Hg. Die Röhre wurde aus dem weiter unten noch zu besprechenden Grunde sehr schwach belastet. Wie nämlich Baly, Lohmann[1]) und Meggers beschreiben, zerstäuben die Elektroden in den Edelgasen mit hohem Atomgewicht sehr stark; sie werden dabei bald heiß und geben Wasserstoff ab. Das Krypton wird sehr schnell absorbiert. Dieser Umstand konnte auch durch Vergrößerung der Elektroden und durch die Erhöhung des Druckes nicht genügend vermieden werden. Die Röhren mußten jedenfalls mit sehr schwachem Strom betrieben werden. Trotzdem hatten sie keine lange Lebensdauer. Wegen der langen Expositionszeit und den dabei kaum zu vermeidenden Temperaturschwankungen zeigten einige Aufnahmen kleine konstante Verschiebungen der Linien gegen das Vergleichsspektrum, die jedoch rechnerisch eliminiert werden konnten. Als ich zuletzt zur Aufnahme im Gelb und Rot kam, war alles Krypton schon verbraucht und daher waren die Aufnahmen nicht befriedigend.

Das Spektrum wurde ebenfalls mit dem bei Rubidium beschriebenen großen Konkavgitter in der ersten Ordnung aufgenommen. Die Expositionen dauerten drei bis vier Stunden. Für Gelb benutzte ich Viridinplatten von Schleussner und für Rot Ilford special rapid panchromatic Platten und mit Dicyanin gebadete Platten. Die Meggersschen Interferometermessungen einiger Kryptonlinien dienten zugleich als Kontrolle für die Temperaturverschiebung.

In der Tabelle 2 sind alle gemessenen Kr- und X-Linien angegeben. Die Entscheidung der Zugehörigkeit vieler in der Tabelle 2 mit * versehenen Linien entweder zum Kr oder X ist leider noch nicht möglich. Baly, der die beiden Spektren gemessen hat, gibt viele Linien gleichzeitig unter Kr und X. Es muß daher noch der Parallelversuch mit X gemacht werden. Die X-Linien sind mit ** bezeichnet. In der letzten Reihe stehen die nach der Reduktionstabelle von Kayser[2]) umgerechneten

---

[1]) W. Lohmann, ZS. f. wiss. Photogr. **41**, 6, 1908; Phys. ZS. **7**, 809, 1906.
[2]) H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen. Leipzig 1925.

Wellenzahlen. Die Wellenzahlen derjenigen Linien, die auch von Meggers gemessen worden sind, beziehen sich auf die Angaben desselben.

Es sei noch hinzugefügt, daß Lohmann [1]) den Zeemaneffekt zweier Kr-Linien, λ 5870,91 und λ 5570,29, untersucht hat. Er fand, daß sie beide normale Aufspaltung zeigen.

Tabelle 2.

λ Luft	Intensität	Meggers	ν	λ Luft	Intensität	Meggers	ν
3665,32	0	—	27 275,0	4624,26	10**	4624,275	21 619,0
3679,55	0	—	27 169,5	4671,22	10**	4671,225	21 401,7
3673,41	0	—	26 493,7	4680,11	0	—	21 361,1
3950,92	4*	—	25 297,6	4690,98	2*	—	21 311,6
3967,55	5*	—	25 197,4	4697,02	8*	—	21 284,2
4078,82	5*	—	24 510,0	4722,16	1	—	21 167,7
4116,11	4*	—	24 288,0	4734,16	8**	4734,154	21 117,2
4193,53	6*	—	23 829,6	4792,64	0**	—	20 859,5
4203,69	1*	—	23 781,9	4807,04	6	4807,065	20 796,9
4273,97	9	4273,970	23 390,9	4810,56	1	—	20 781,8
4282,97	5	4282,967	23 341,8	4829,72	6*	—	20 699,4
4286,49	2	—	23 322,6	4843,31	4	—	20 641,3
4300,49	0	—	23 222,9	4916,51	4	—	20 334,0
4318,55	7	4318,552	23 149,4	4923,16	3	—	20 306,5
4319,57	10	4319,580	23 143,9	5520,51	0	—	18 109,3
4351,36	2	—	22 974,9	5562,22	8	5562,224	17 973,4
4362,64	8	4362,642	22 915,5	5570,27 [2])	10	5570,287	17 947,4
4376,12	9	4376,122	22 844,9	5580,38	0	—	17 915,0
4385,77	0	—	22 794,6	5649,58	1	—	17 795,5
4399,97	3	4399,967	22 721,1	5870,92 [2])	7	5870,914	17 028,4
4425,18	0	—	22 591,6	7587,41	1	7587,414	13 275,9
4453,91	8	4453,917	22 445,9	7601,54	2	7601,544	13 151,6
4463,69	9	4463,690	22 396,7	7685,23	0	—	13 008,4
4500,97	7**	4500,978	22 211,2	7694,24	0	—	12 993,2
4502,35	7	4502,354	22 204,3	7854,84	0	—	12 727,5
4524,68	6	4524,680	22 094,7	8104,33	0	—	12 335,7
4582,73	5**	4582,746	21 814,9	8112,91	0	—	12 322,5
4611,86	0*	—	21 677,2				

Nachtrag. Wegen der Verunreinigungen im benutzten Krypton zeigten die Aufnahmen die beiden Gruppen λ 3883 und λ 4216 der Cyanbanden. Sie traten mit sehr ausgeprägten Veränderungen der Intensitätsverteilung auf. Daß die Cyanbanden wechselnde Intensitätsverteilung zeigen, wurde schon vielfach beobachtet [3]). Die vorliegenden Aufnahmen zeigen den Effekt noch viel stärker als die früheren Beobachtungen. In

[1]) l. c.

[2]) Zeemaneffekt, von Lohmann untersucht.

[3]) H. Deslandres, C. R. **139**, 1174, 1904; J. W. Haferkamp, Diss. Bonn 1909; R. J. Strutt und A. Fowler, Proc. Roy. Soc. (A) **86**, 105, 1912; A. S. King, Astrophys. Journ. **53**, 161, 1921.

einem Gemisch mit Kr ziehen sich die Intensitätsmaxima der beiden Zweige nach der Nullinie zusammen und lassen das Fehlen derselben auffallend hervortreten, wie aus der 5,6fach vergrößerten Fig. 2 deutlich zu sehen ist. Außerdem werden die zweiten und die folgenden Teilbanden an Intensität geschwächt.

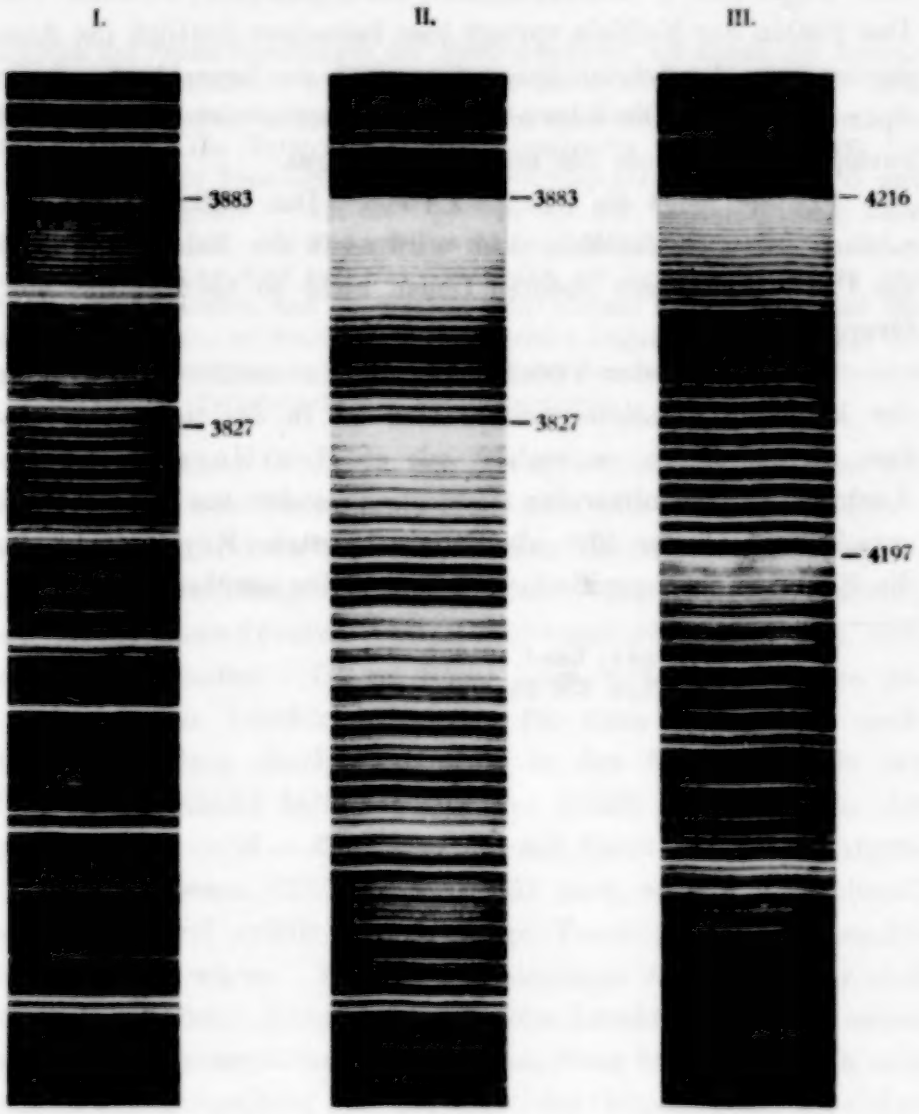


Fig. 2.

Fig. 2^{I} zeigt die Bandengruppe λ 3883. Man sieht fast nur Linien der ersten Teilbanden. Von der Stelle der Nullinie ab beginnen die beiden Zweige mit den ersten Linien, die schwach, aber noch deutlich zu sehen sind, erreichen die Maxima der Intensität bei der achten bis elften Linie und klingen sehr bald ab. Die Linien des negativen Zweiges

verlieren ihre Intensität merklich schon vor der Kante, und von den zurückkehrenden Linien, die bei der Aufnahme mit Kohlenbogen vorherrschen, ist keine Spur zu sehen.

Fig. 2^{II} zeigt gleichfalls die Gruppe λ 3883. Hier und in Fig. 2^{III} war der Anteil des Cyanbandenträgers im Krypton größer als oben. Nur wegen der großen Intensität sieht man die weiteren Teilbanden. Das Fehlen der Nullinie springt hier besonders deutlich ins Auge. Von ihr ist trotz der beträchtlichen Intensität der benachbarten Linien keine Spur zu sehen. Die schwache Linie zwischen den ersten Linien ist die zurückkehrende Linie des negativen Zweiges.

Fig. 2^{III} zeigt die Gruppe λ 4216. Das Auftreten der Intensitätsminima ist auch deutlich, doch wird es in der Nähe der Nullinie durch die Überlagerung mit anderen Linien nicht so übersichtlich wie bei der Gruppe λ 3883.

Die Ursache der Verschiebung der Intensitätsverteilung zugunsten der kleineren Rotationsquantenzahlen ist in der tiefen Temperatur und dem kleinen Druck zu suchen, wie es Heurlinger[1]) und Lenz[2]) in Analogie zu den ultraroten Absorptionsbanden tun. Es läßt sich nicht entscheiden, ob das hier als Füllgas benutzte Krypton oder überhaupt die Edelgase eine spezifische Wirkung dafür ausüben.

---

[1]) T. Heurlinger, Lund 1918.
[2]) W. Lenz, Phys. ZS. 21, 691, 1920.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die Elektronenniveaus einiger Bandenspektren.

Von **R. Mecke** in Bonn.

(Eingegangen am 22. März 1926.)

Durch Vergleich der Termaufspaltungen der Bandenspektren mit denen der Linienspektren benachbarter Elemente wird gezeigt, daß die Hydridspektren ZnH, CdH und HgH den Linienspektren der vorhergehenden Elemente Cu, Ag und Au am meisten gleichen. Die Termgröße des Grundzustandes wird auf 50000 bis 55000 geschätzt. — Die Termaufspaltungen der Oxydspektra HO, BO, C^+O und NO sind nahezu alle gleich — 126 cm^{-1} — und mit der Termaufspaltung beim Stickstoffatom vergleichbar. Die Termgröße wird hier auf 125000 geschätzt. Diese Gleichheit der Aufspaltung wird auf eine Tauchbahn des Leuchtelektrons in das Sauerstoffatom zurückgeführt und es ergeben sich hieraus Rückschlüsse auf die Anordnung der Elektronen im Molekül. Ferner werden Angaben gemacht über die bei diesen Bandenspektren mit Aufspaltung der Elektronenenergie zu erwartenden Termformeln der Rotationsenergie.

1. In einer kurzen Notiz in den Naturwissenschaften [1]) habe ich zeigen können, daß eine Reihe von Molekülen mit einer nach Überlegungen von R. Mulliken [2]) alkaliähnlichen Elektronenanordnung — nämlich die Haloidverbindungen der Erdalkalien — eine Dublettaufspaltung aufweisen, die der Landéschen Aufspaltungsregel gehorchen, d. h. proportional Z_i^2/n_a^3 verlaufen. Dieser Regel liegt nun der Gedanke zugrunde, daß sich das Leuchtelektron den für diese Aufspaltung maßgebenden Energiebetrag durch Eintauchen in den Atomrumpf bis zur L-Schale (evtl. K-Schale) holt. In der Tat erhält man auch für die Abschirmungszahl $s = Z - Z_i$ Werte, die mit denen aus den Röntgen-L-Dubletts erschlossenen durchaus vereinbar sind, so daß also überall dort, wo diese Regel erfüllt ist, derartige Tauchbahnen des Leuchtelektrons vorhanden wären. Bei den zweiatomigen Molekülen aber sind nun zwei Fälle möglich: Entweder taucht das Leuchtelektron auf seiner Bahn in die Elektronensysteme beider Atome, dann haben wir auch eine Abhängigkeit der Aufspaltung von den effektiven Ordnungszahlen beider Komponenten des Moleküls zu erwarten. Dieser Fall liegt vor bei den Chlor-, Brom-, Jodverbindungen von Ca, Sr und Ba. Oder aber das Elektron kommt nur dem Wirkungsbereich des einen Atoms nahe, dann dürfte die Aufspaltung auch im weitgehenden Maße vom anderen Bestandteil unabhängig sein, wie es sich für die Fluoridverbindungen von

[1]) R. Mecke, Naturw. **13**, 755, 1925.
[2]) R. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.

Tabelle 1.

Cu ($Z_f = 23{,}4$)	248,4 (357)	Zn (28,1)	578,7	Ga (30,8)	826,1 (688)	ZnH	330,4
Ag (45,5)	919,9 (1040)	Cd (48,5)	1712,9	In (51,8)	2212,6 (1940)	CdH	1001,0
Au (81,7)	3815,5 (3910)	Hg (83)	6397,9	Tl (86,7)	7792 (7140)	HgH	3683,2

Mg, Ca und Sr nachweisen ließ. Inzwischen hat nun E. Hulthén[1]) auch auf die Ähnlichkeit der Dublettaufspaltungen der Elektronenenergien in den Hydridspektren ZnH ($\Delta\nu = 330{,}4$), CdH (1001,0), HgH (3683,2) mit der $p_3 - p_2$ Differenz bei den entsprechenen Atomen ($\Delta\nu = 388{,}9$; 1171,0; 4630,6) hingewiesen. Er vermutet daraus die Existenz weiterer Bandensysteme dieser Hydridspektren, die dem $2p_1$-Term entsprechen sollen. Meines Erachtens ist dies aber nicht zutreffend, denn durch das Hinzukommen des Wasserstoffelektrons ist die Anzahl der Elektronen im Molekül ungradzahlig geworden und man erwartet daher nach dem Wechselsatz eine gradzahlige Multiplizität (Dubletts bzw. Quartetts). Die Ähnlichkeit der Aufspaltungen zeigt hingegen nur die geringe Beteiligung des Wasserstoffs an der Energiedifferenzierung der Elektronenbahnen an. Wir können den Vergleich sogar noch weiter durchführen unter Hinzuziehung der Dublettaufspaltungen der jeweils vorhergehenden oder nachfolgenden Elemente (Tabelle 1). Das Verhältnis der Aufspaltungen zeigt bei diesen Elementen zunächst einen ausgeprägten Gang in verschiedener Richtung:

$$\text{Cu/ZnH} = 0{,}75, \quad \text{Ag/CdH} = 0{,}92, \quad \text{Au/HgH} = 1{,}03,$$
$$\text{Ga/ZnH} = 2{,}50, \quad \text{In/CdH} = 2{,}21, \quad \text{Tl/HgH} = 2{,}11.$$

Es ist aber dabei zu berücksichtigen, daß in dem einen Falle die effektiven Ordnungszahlen alle kleiner, in dem anderen alle größer sind als die von Zn, Cd, Hg. Reduzieren wir also die Aufspaltungen auf jeweils gleiche effektive Ordnungszahl[2]) — die Werte sind in der obigen Tabelle in Klammern beigefügt worden —, so erhält man jetzt die folgenden Verhältniszahlen[3]):

$$\text{Cu/ZnH} = 1{,}08, \quad \text{Ag/CdH} = 1{,}04, \quad \text{Au/HgH} = 1{,}07,$$
$$\text{Zn/ZnH} = 1{,}75, \quad \text{Cd/CdH} = 1{,}71, \quad \text{Hg/HgH} = 1{,}74,$$
$$\text{Ga/ZnH} = 2{,}08, \quad \text{In/CdH} = 1{,}94, \quad \text{Tl/HgH} = 1{,}94.$$

[1]) E. Hulthén, Nature **116**, 642, 1925.

[2]) Die Werte sind aus den bekannten Serientermen berechnet worden, vgl. A. Landé, ZS. f. Phys. **25**, 51, 1924.

[3]) Für Triplettsysteme muß die Differenz $2p_3 - 2p_1$ genommen werden.

Hieraus müssen wir entnehmen, daß die Elektronenanordnungen in den Hydridspektren denen der vorhergehenden Atome am meisten nahekommen und wir können nun weiter schließen, daß für diese Hydridspektra die $2p_1$-Terme dieselbe Größe besitzen wie die von Cu (31523), Ag (30622) und Au (33287), d. h. etwa 30000 bis 33000. Der Grundzustand der Moleküle — $1s$ mit $n_a = 1{,}4$ — käme dann bei rund 50000—55000 zu liegen, da $1s - 2p_1$ die folgenden Werte[1]) besitzt: ZnH 23263, CdH 22277, HgH 24933. Wenn wir dieselben Überlegungen auch auf die MgH-Banden anwenden, so erhalten wir hier einen $3p_1$-Term.

2. Wir betrachten jetzt einen anderen Fall, wo das Elektron offensichtlich nur in das eine der beiden Elektronensysteme hineintaucht, nämlich die Oxydspektra der leichten Elemente HO (sogenannte Wasserdampfbanden bei λ 3064), BO, C^+O und NO (sogenannte dritte positive Stickstoffgruppe), die alle fast die gleiche Dublettaufspaltung — $\Delta\nu = 126{,}6$, 126, 126 und 122 — besitzen. Auf Grund anderer Tatsachen dürften die Träger der betreffenden Bandenspektra als gesichert gelten und in Betracht kommt somit — besonders bei dem Hydridspektrum HO — nur eine Tauchbahn in das Elektronensystem des Sauerstoffs[2]). Bereits früher[3]) hatte ich als Beispiel für die Gültigkeit des Verschiebungs- und Wechselsatzes bei Bandenspektra auf die große Ähnlichkeit der Spektra von C^+O und BO (bzw. CN und N_2^+) hingewiesen und daraus auf eine Ionisierung des Kohlenstoffatoms und auf ein Fehlen der vierfachen Rydbergkonstanten bei diesem Funkenspektrum geschlossen. Der Grund hierfür ist jetzt einleuchtend: Das Leuchtelektron bewegt sich hauptsächlich nur unter dem Einfluß des Sauerstoffatoms, so daß wir jetzt wieder dieselben Vergleiche wie oben

---

[1]) Siehe R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

[2]) R. Mulliken, dem ich diese Ergebnisse mitteilte, schrieb mir, daß auch er zum gleichen Resultat einer Sauerstofftauchbahn bei BO und C^+O gelangt ist (erscheint in Proc. Nat. Soc.). R. T. Birge stellt ähnliche Vergleiche zwischen Molekül- und Atomspektren auf. Er geht jedoch nicht so ins Einzelne, hält aber in allen Fällen die Anwendbarkeit der Rydbergformel bei Bandenspektra für möglich (erscheint in Nature). In einer neuen Arbeit, die er mir im Manuskript zusandte, wendet F. Hund die bei den Atomspektren neu entwickelten Vorstellungen und Regeln über das Verhalten gebundener Elektronen auf die Bandenspektra an und schließt daraus auf die hier zu erwartende Feinstruktur. — Allen drei Herren bin ich für ihre Mitteilungen zum Danke verpflichtet. — Entgegen diesen Ansichten scheint A. Kratzer (Enz. d. Math. Wissensch. **5**, 3, 852, 1925) noch den Standpunkt zu vertreten, daß die Anwendbarkeit des Wechsel- und Verschiebungssatzes auf Bandenspektra „weder empirisch noch theoretisch hinreichend gestützt ist".

[3]) R. Mecke, Naturw. **13**, 698, 1925.

anstellen können. I. S. Bowen und R. A. Millikan[1]) geben als Aufspaltungen der Atomspektren vom Stickstoff $1p_3 - 1p_1 = 85{,}3$ und Sauerstoff zu $1p_3 - 1p_1 = 224{,}0$ an, ferner als effektive Ordnungszahlen 3,91 bzw. 4,98. Reduziert man wieder die Aufspaltung von N auf gleiche effektive Ordnungszahl ($\Delta\nu_{red.} = 137$), so erhält man für die Verhältnisse der Aufspaltungen — O/MeO = 1,77 und N/MeO = 1,08 — die gleichen Werte wie oben. Man käme hier somit auf einen Termwert von rund 150000, doch kann bei diesen hohen Werten die Abschätzung nur roh sein, da schon kleine Änderungen der effektiven Quantenzahl n_a naturgemäß große Änderungen im Termwert hervorrufen. Immerhin sind für diese Atome derart hohe Termwerte nichts seltenes. Schon bei den Bandenspektren folgt aus den Ionisierungsspannungen, z. B. nach den Messungen von H. Sponer[2]) für den Grundzustand des Stickstoffmoleküls ein Termwert von 133000, für das neutrale CO-Molekül nach R. T. Birge[3]) 115000, für Sauerstoff 125000. Auch die Termaufspaltungen der ersten ($\Delta\nu = 22$) und zweiten ($\Delta\nu = 7{,}5$) positiven Stickstoffbanden sind mit den von H. Sponer[2]) angegebenen Termwerten durchaus vereinbar. Für die hier vorliegenden Triplettsysteme muß jedoch noch mehr Tatsachenmaterial abgewartet werden. Ich möchte daher den Wert von 150000 nur als obere Grenze des $2p_c$-Terms ansehen, durch den Einfluß des anderen Atoms wird er sich etwas erniedrigen. Ich habe daher in Tabelle 2 unter Zugrundelegung eines angenäherten

Tabelle 2.

Träger		ν_e	a	b	J
HO	B_1	125 000	3569		15,5 V
	C	92 577	3085,4	97,4	11,4
$B^{11}O$	A	148 522	1873,2	11,7	18,4
	B_1	125 000	1247,9	10,6	15,5
	C	105 641	1268,8	10,0	13,0
$C^{+}O$	A	145 345	2199,1	15,5	18,0
	B_1	125 000	1547	13,0	15,5
	C	99 629	1701,1	25,6	12,3
NO	A	169 076	1859,5	13,8	20,9
	B_1	125 000	2345,1	14,4	15,5
	B'	126 404	1034	8	15,6
	C	55 043	1681,4	15,2	6,9

[1]) I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 600, 1925.
[2]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.
[3]) R. T. Birge, erscheint in Nature.

Wertes von 125000 die bisher bekanntgewordenen Energieniveaus [d. h. Elektronenenergie plus Oszillationsenergie $\nu_e + (a n - b n^2)$] dieser vier Moleküle nebst den hieraus berechenbaren Abtrennungsarbeiten in Volt angegeben.

Im einzelnen sei hierzu folgendes bemerkt: Unter Beibehaltung der alten Termbezeichnung ist der tiefste Term stets der „A-Term“ ($1s$), der in Dubletts aufgespaltene Term ($1p_i$) der „B-Term“, der nächst höhere Einfachterm [1]), den R. Mulliken [2]) auch als s-Term deutet, der „C-Term“. Da dieser auch mit dem Grundterm zu kombinieren vermag, so ist er mit den gestrichenen Termen vergleichbar. Bei den Wasserdampfbanden zeigen nur die Kombinationsbeziehungen des Endterms die für die Aufspaltung der Elektronenenergie stets charakteristische Abweichung vom linearen Verlauf [3]) mit m, so daß hier noch ein tiefer gelegener Einfachterm zu erwarten ist. Bei einem Vergleich der Kernschwingungsfrequenzen zwecks Abschätzung der Bindungsenergien ist ferner zu beachten, daß die resultierende Masse, die bekanntlich mit der Quadratwurzel in die Formel für die Oszillationsschwingung eingeht, bei OH sehr klein ist. Reduziert man die Kernschwingungen aber auf gleiche Masse, so kommt die Bindungsenergie von OH für $1p_i$ zwischen BO und C^+O zu stehen.

Bei BO und C^+O sind alle drei Kombinationen $B_i - A$, $C - A$, $C - B_i$ bekannt. Aus ihnen folgt sofort, daß die Terme A und C einfach sind. Die bei der $B_i - A$- und $C - B_i$-Kombination beobachteten engen Doppelbanden, welche ich seinerzeit als Aufspaltung von A und C gedeutet hatte, sind auf das Auftreten eines Q-Zweiges neben dem R- und P-Zweig zurückzuführen, wie eine genauere Analyse von C^+O und NO gezeigt hat. Bei der $C - A$-Kombination fehlen diese Q-Zweige, ihr Auftreten scheint also stets an einen Mehrfachterm geknüpft zu sein.

Bei NO liefert die Kombination $B_i - A$ die bekannten Banden der dritten positiven Stickstoffgruppe (γ-Banden des NO). $C - B_i$ ist ein von Hopfield und Birge [4]) gefundenes Stickstoffspektrum im Schumanngebiet, das H. Sponer [5]) dem NO in der angegebenen Weise zuschreibt.

---

[1]) Einfach stets nur in bezug auf die Elektronenenergie. Eine Differenzierung der Rotationsenergie bleibt unter Umständen auch hier als „Feinstruktur“ der Banden bestehen (z. B. CN und N_2^+).

[2]) R. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.

[3]) G. H. Dieke, Kon. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam **34**, 100, 1925; R. T. Birge, Phys. Rev. **25**, 240, 1925.

[4]) R. T. Birge und I. T. Hopfield, Nature **116**, 15, 1925.

[5]) H. Sponer, Nature **117**, 81, 1926.

$B_1' - A$ liefert die β-Banden des NO im aktiven Stickstoff, Dublettbanden mit einer Aufspaltung $\Delta\nu = 87$, die bei den anderen Oxydbanden noch kein Analogon gefunden haben.

3. Es lassen sich nun auch einige Aussagen über die bei diesen Molekülen zu erwartende Elektronenanordnung machen. Abgesehen von den Elektronen der voll ausgebildeten K-Schalen, die den betreffenden Atomen wohl stets erhalten bleiben dürften und uns deshalb hier nicht interessieren, besitzt OH ($\Sigma Z = 9$) noch 7, BO (13) und C^+O (14) je 9, NO (15) aber 11 äußere Elektronen. Wenn also die Regel gilt, daß bei Molekülen, deren Leuchtelektron nur dem einen (zweiwertigen) Atom angehört, das Bandenspektrum stets dem Linienspektrum des vorhergehenden Elementes gleicht[1]), so hätten wir beim gebundenen Sauerstoff fünf äußere Elektronen anzunehmen und es blieben dann für das andere Atom im obigen Falle noch zwei (HO), vier (BO und C^+O) und sechs (NO) Elektronen übrig, mit anderen Worten: Von den beiden ausgezeichneten Valenzelektronen des Sauerstoffs — dasselbe gilt selbstverständlich auch für ZnH, CdH und HgH — fungiert das eine als Leuchtelektron, das andere hingegen wird für die Bindung an das andere Atom benötigt und bildet mit dessen Valenzelektronen eine stabilere Anordnung von zwei, vier bzw. sechs Elektronen.

In der Fortführung dieser Oxydreihe OH ($Z = 9$), BO (13), C^+O (14), NO (15) käme man jetzt zum „Autoxyd" O_2 (16). Wie steht es nun mit den Bandenspektren des Sauerstoffmoleküls? Das einfach ionisierte Molekül O_2^+ besitzt mit NO gleiche Elektronenzahl (15) und in Analogie zu der Ähnlichkeit von C^+O mit BO, N_2^+ mit CN sollten wir bei λ 2200 ein negatives Sauerstoffspektrum mit Dublettbanden $\Delta\nu \sim 126$ und einer Schwingungsfrequenz des Anfangszustandes von rund 2500 erwarten. Versuche, die zur Auffindung dieses Spektrums in dieser Richtung mit der von R. Frerichs[2]) ausgebildeten Lichtquelle unternommen wurden, haben bisher noch keinen Erfolg gehabt, obwohl gerade diese Lichtquelle zur Erzeugung negativer Bandenspektra günstig ist. Erhalten tut man nur zwei negative Spektren: ein recht lichtschwaches Spektrum[3]) mit der Kantenformel $\nu = 36466 + (884{,}0\,n - 13{,}7\,n^2) - (1827{,}1\,n' - 16{,}6\,n'^2)$, das in Struktur und Aussehen den

[1]) Diese Regel wird weiter bestätigt durch die Aufspaltung des SnCl ($\Delta\nu = 2360$) und des In ($\Delta\nu = 2213$). S. W. Jevons, Proc. Roy. Soc. London (A) **110**, 381, 1926.

[2]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **35**, 683, 1926.

[3]) R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 683, 1924.

β-Banden des NO (siehe oben) sehr gleicht (die Aufspaltung der Dublettbanden beträgt jedoch 200), ferner noch die bekannten negativen Sauerstoffbanden im Rotgelben mit der Formel $\nu = 16592{,}2 + (1180{,}3\, n - 17{,}8\, n^2) - (1026{,}1\, n' - 11{,}1\, n'^2)$. Die Multiplizität dieses recht komplizierten und deshalb noch nicht vollständig analysierten Spektrums [1]) scheint jedoch größer zu sein, da in jeder Bande zum mindesten vier Ausgangsstellen von Serien festgestellt werden konnten, die einen Frequenzabstand von rund $50\,\mathrm{cm}^{-1}$ haben. Es sieht also so aus, als ob in der Reihe der Oxyde HO, BO, C^+O, NO, O_2^+ hier zum ersten Male andere Verhältnisse auftreten und vielleicht ein Einfluß beider Sauerstoffatome auf die Bahn des Leuchtelektrons besteht.

Einige Worte noch über die verschiedenen Typen der Bandenfeinstruktur im Zusammenhang mit den obigen Resultaten. In den beiden soeben behandelten Reihen 1. MgH, ZnH, CdH, HgH und 2. HO (BO), C^+O, NO sind nur die Bandenspektra der jeweilig ersten Moleküle vom Typus II [2]), während bei den übrigen Spektren ein Annähern der Dublettkomponenten sich äußerlich nicht bemerkbar macht und jede Einzelbande des Dubletts ein Vertreter des Typus I ist. Also nur bei MgH und OH tritt mit zunehmender Rotationsenergie ein Zusammenrücken der Dublettabstände, d. h. eine Vereinfachung der Elektronenniveaus ein, eine Eigenschaft, die bei Triplettsystemen durch den Bandentypus III charakterisiert wird. Wir haben hier ein gewisses Analogon zum Paschen-Back-Effekt der Zeemanaufspaltung und die Ursache dürfte auch wirklich dieselbe sein, nämlich ein Entkoppelungsvorgang der Wechselwirkungen der Elektronen untereinander (verbunden mit anderen Einstellungsmöglichkeiten von Leuchtelektron und Rumpfelektronen), der stets dann auftritt, wenn die Termaufspaltung klein wird beim Atom relativ zu der Energie der Larmorpräzession im Magnetfeld, bei Molekülen hingegen klein zur Rotationsenergie des Molekülkernes. Wir erwarten deshalb Banden des Typus II nur entweder bei leichten Verbindungen mit kleinem Trägkeitsmoment — große Rotationsenergie — (CH, OH, MgH) oder aber bei kleinen Termaufspaltungen (MgH, C_2, N_2), bei schweren Verbindungen mit großen Termaufspaltungen oder bei den Einfachtermen (z. B. CN, N_2^+) hingegen nur Banden des Typus I. Diesen Übergang der Bandenstruktur vom Typus II zu Typus I, der sich bei den hier behan-

[1]) Herr Frerichs hat mir in liebenswürdiger Weise sein Plattenmaterial zur Verfügung gestellt.

[2]) Vgl. meinen Bericht über Bandenspektren: R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

delten Spektra kontinuierlich vollzieht und besonders deutlich auch bei der zweiten positiven Stickstoffgruppe zum Ausdruck kommt, vermag nun die von Kramer und Pauli entwickelte und von Kratzer beim $C + H$-Spektrum angewendete Formel $\frac{h^2}{8\pi^2 J}\left(\sqrt{m^2 - \sigma^2} - \varrho\right)^2$ nicht darzustellen. Bei den N_2-Banden hatte ich nun an ihrer Stelle den ganz ähnlichen Formelausdruck $B\left(\sqrt{m^2 + \sigma^2} - \varrho\right)^2$ abgeleitet [1]), wo σ jetzt allerdings nicht mehr die Bedeutung des Elektronenimpulses um die Kernverbindungsachse [2]) hat, sondern ein Maß darstellt für die Größe der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernrotation: je kleiner σ wird, um so leichter tritt die Entkoppelung ein und um so mehr nähert sich dann die Feinstruktur der Bande dem Typus II. Diesen Grenzfall eines sehr kleinen σ weisen nur die $C + H$-Banden auf, wo infolge der hier notwendigen Reihenentwicklung des Wurzelausdruckes ein Entscheid über das Vorzeichen von σ nicht mehr getroffen werden kann. Jede Systematik der Bandenspektra und jedes Molekülmodell, das auch die Elektronenbewegung enthalten soll, muß deshalb auf derartige Koppelungsenergien Rücksicht nehmen. Diese Ausführungen sollen zeigen, wie hierbei die bei den Linienspektren erzielten Ergebnisse zu verwerten sind.

Bonn, Phys. Inst. d. Univ., März 1926.

---

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **28**, 261, 1924. Durch ausführliche Mitteilung des Zahlenmaterials hatte ich hier den Nachweis gebracht, daß diese Termformel eine befriedigende Darstellung der Beobachtungen gestattet. Trotzdem bezweifelt A. Kratzer (Enz. d. Math. Wissensch. **5**, 3, 832, 1925) bei der Kritik meiner Arbeit die Brauchbarkeit dieser Formel, kann aber an Stelle seiner Formel, die — abgesehen von den $C + H$-Banden — in allen bisher bekanntgewordenen Fällen aus den oben angeführten Gründen versagt hat, keine bessere setzen.

[2]) Hiermit soll keineswegs die Existenz eines derartigen Impulses um die Figurenachse des Moleküls abgeleugnet werden. Ich halte im Gegenteil bei all diesen Mehrfachtermen das Auftreten eines solchen Impulses, der gequantelt ist und damit die Termaufspaltung bewirkt, für gesichert, nur die Darstellung dieses Impulses durch obige Formel halte ich für fraglich.

Über den elektrischen Kontakt von glühendem Platin im Vakuum.

Von **Hermann Rohmann** in Hann.-Münden.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1926.)

Es wird der Stromübergang untersucht, der zwischen zwei längere Zeit im Vakuum ausgeglühten Platindrähten auftritt, wenn die zwischen ihnen angelegte Feldstärke kritische Werte überschreitet. Es zeigt sich, daß der Stromübergang bei einem derartigen elektrischen Kontakt willkürlich unipolar gemacht werden kann, wenn die Elektrodendrähte glühend unter Spannungen von einigen 100 Volt bei einigen Megohm Vorschaltwiderstand zur Berührung gebracht und langsam auseinandergezogen werden. Gleichzeitig wird dabei die Einsatzfeldstärke für die bevorzugte Stromrichtung stark verkleinert, für die entgegengesetzte vergrößert. Die Art des Stromüberganges ist charakteristisch unterschieden von derjenigen zwischen einer ausgeglühten und einer kalten, gasbeladenen Elektrode. Für den durch Feldstärke erzwungenen Stromübergang in der letzteren Anordnung sowie für denjenigen zwischen kalten, unausgeglühten Elektroden muß also der Gasgehalt der Metalle eine wesentliche Rolle spielen. — Eine bei der Erzeugung und der Kontrolle des Vakuums benutzte Ausführungsform des Knudsenschen Goldblattmanometers für großen Meßbereich wird beschrieben.

1. Vor einiger Zeit zeigte ich in einer Arbeit[1]), die im folgenden als Arbeit II angeführt wird, daß zwischen Platinelektroden, von denen die eine kalt, die andere glühend ist, im Vakuum bei Spannungen von etwa 100 Volt Strom auftritt, wenn die Elektrodenentfernung so klein gewählt wird, daß die Feldstärke einen Wert von etwa 100 000 Volt/cm erreicht. Dieser durch die Feldstärke erzwungene Strom überlagert sich dem etwa vorhandenen Glühelektronenstrom und ist von ihm unterschieden durch folgende Merkmale: Der erzwungene Strom erscheint bei relativ kleiner Feldstärke nur, wenn der Glühdraht positive Elektrode ist. Die Klemmspannung des erzwungenen Stromes an der Entladungsstrecke ist bis zu einer gewissen Grenze unabhängig von der Stromstärke.

Um eine kurze Bezeichnung zu haben, wollen wir eine Entladungsstrecke, in der ein durch Feldstärke erzwungener Strom fließt, einen Kontakt nennen und den Strom einen Kontaktstrom, auch dann, wenn die Elektroden sich sichtlich nicht berühren.

Die Frage nach den Trägern der beschriebenen Entladungsform läßt sich durch Versuche mit geringen Spannungen, wie sie mir bisher nur zur Verfügung standen, kaum direkt behandeln. Ich habe daher versucht, die Frage zunächst etwas zu klären durch Untersuchung der

[1]) H. Rohmann, ZS. f. Phys. **34**, 94, 1924.

Entladungserscheinungen, die auftreten, wenn beide Elektroden im Vakuum ausgeglüht werden.

2. Anordnung. In den früher benutzten Apparat habe ich dazu an Stelle der kalten Elektrode einen zweiten Glühdraht eingebaut. Dieser ist samt seiner Heizbatterie durch Bernstein gut gegen die Erde und gegen das Gehäuse des Apparats isoliert. Die neue Glühelektrode ist in ihrer äußeren Form ähnlich ausgeführt wie die Elektrode, die in einer früheren Arbeit[1]) (im folgenden als Arbeit I angeführt) als Fig. 3 abgebildet ist. Sie wird in den für die „feste" Elektrode bestimmten justierbaren Halter des Mikrometers eingesetzt. Der Glühdraht ist an der Stelle der Berührungsfläche der früheren kalten Elektrode als flacher Bogen von etwa 3 mm Länge zwischen kleinen Messingbacken eingespannt. Der in der Apparatur von Arbeit II schon vorhandene „bewegliche" Glühdraht bildet einen ähnlichen flachen Bogen von etwa 5 mm Länge, so daß die Elektrodenanordnung einigermaßen symmetrisch ist. Die beiden Elektroden wurden so gegeneinander gestellt, daß die Ebenen ihrer Drahtbögen rechtwinklig gekreuzt waren. Die Berührungsstelle konnte durch das Fenster der Apparathülle mit einem schwachen Mikroskop betrachtet werden.

Für die unten zu beschreibenden Versuche verwandte ich als Glühdraht meist einen Platindraht von 0,04 mm Durchmesser, zum Teil auch Draht von etwa gleicher Dicke aus einer Legierung von Platin mit 10 Proz. Iridium (Haardraht von Hartmann und Braun). Vor dem Einsetzen wurden die Drähte in konzentrierter Salpetersäure gekocht und in destilliertem Wasser abgespült. Beim Einsetzen wurden nur die Drahtenden mit sauberer Pinzette berührt.

Die Temperatur der glühenden Drähte wurde bestimmt durch ein Mikropyrometer, das aus einem schwachen Mikroskop durch Einsetzen eines Glühdrahts in die Bildebene hergestellt war. Das Pyrometer wurde an einem mit Thermoelement gemessenen elektrischen Ofen geeicht.

Für die Untersuchung des Kontaktstroms wurde dieselbe elektrische Schaltung benutzt wie bei der vorhergehenden Untersuchung. Sie ist in Fig. 4 der Arbeit II dargestellt.

Der größeren Sicherheit wegen wurden einzelne Beobachtungen ausgeführt auch mit einem empfindlichen Drehspulgalvanometer, das hinter den Erdungswiderstand R geschaltet war. Als Widerstand R wurde meist benutzt ein Amylalkohol-Jodcadmium-Widerstand von $4 \cdot 10^9$ Ohm.

[1]) H. Rohmann, ZS. f. Phys. **31**, 311, 1925.

Er konnte ersetzt werden durch einen Silitwiderstand von 10^7 Ohm oder durch einen Xylol-Amylalkohol-Widerstand von $5 \cdot 10^{11}$ Ohm. Für die Erzeugung der Spannung am Kontakt standen vier Hochspannungsbatterien von je 80 Volt zur Verfügung.

3. Vakuum und Manometer. Zur Erzeugung des Vakuums wurde die mehrstufige Stahldiffusionspumpe nach Gaede mit der rotierenden Quecksilberpumpe als zeitweiliger Vorpumpe benutzt. Außerdem wurde jetzt der Quecksilberdampf durch Kühlung mit fester Kohlensäure ausgefroren.

Bei der aus gelötetem Messing bestehenden, mit Schliffen und Kittungen versehenen Apparatur ist das Erreichen eines eigentlichen Hoch-

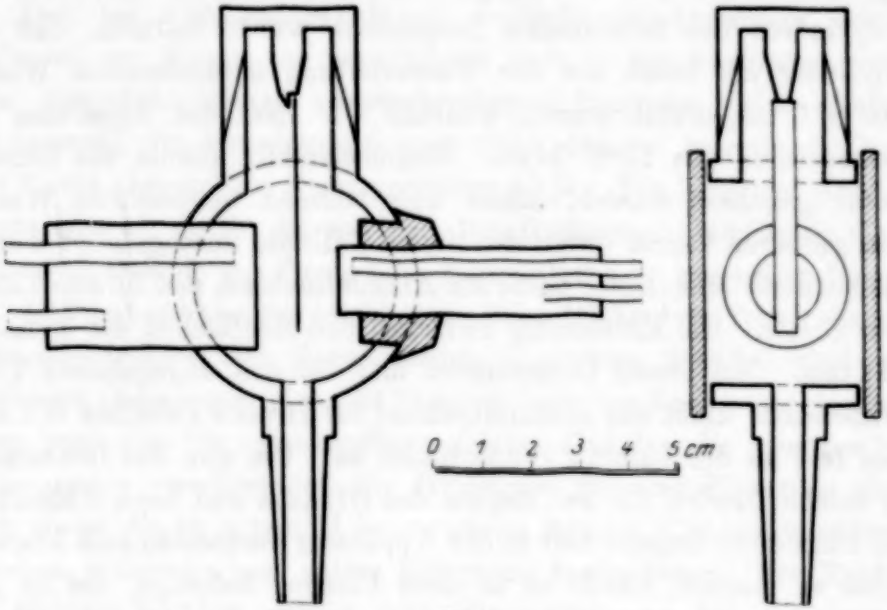


Fig. 1.

vakuums ausgeschlossen. Immerhin gelang es durch ausdauerndes Pumpen und durch sorgfältige Kontrolle der Schliffe und Kittstellen einen Zustand zu erreichen, bei dem sich das erzielte Vakuum in einer Zeit von zwölf Stunden nicht mehr änderte, wenn die Pumpe durch einen Hahn abgestellt war.

Zur Beobachtung des Vakuums und vor allem zum Aufsuchen von Undichtigkeiten habe ich ein Goldblattmanometer nach Knudsen[1]) benutzt, und zwar in der für den vorliegenden Zweck geeigneter gestalteten Ausführungsform, die Fig. 1 darstellt.

[1]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. (4) **44**, 525, 1914.

Das messende Gold- (oder Aluminiumblatt) ist ähnlich wie bei einem Goldblattelektrometer in einem mit Fenstern verschlossenen Metallgehäuse untergebracht. In die Wandung des Gehäuses sind einander gegenüberstehend zwei hohle Metallzylinder eingesetzt, die durch hindurchgeleitetes Wasser auf voneinander verschiedene Temperaturen gebracht werden können. Der linke Zylinder ist mit der Gehäusewand verlötet, der rechte ist von ihr durch Bernstein, so gut als angängig, wärme-isoliert. Die Stellung des Aluminiumblattes wird abgelesen entweder an Skalen, die auf den Fenstern aufgeklebt sind oder durch ein am Gehäuse befestigtes Mikroskop.

Für meine Zwecke erwies es sich als ausreichend, wenn die zur Messung eines Gasdrucks notwendige Temperaturdifferenz zwischen den beiden Zylindern des Instruments hergestellt wurde dadurch, daß der rechte Zylinder mit frisch aus der Wasserleitung entnommenem Wasser auf etwa 8° C abgekühlt wurde, während der Rest des Apparates auf Zimmertemperatur von 18° C blieb. Gegebenenfalls konnte die letztere Temperatur gesichert werden, indem entsprechend temperiertes Wasser aus einem größeren Vorrat durch den linken Zylinder durchgeleitet wurde.

Das benutzte Manometer hatte ein Aluminiumblatt von 36 mm Länge und 3 mm Breite. Die Entfernung zwischen den Endflächen der Zylinder betrug 12 mm. Bei diesen Dimensionen und bei den angegebenen Temperaturdifferenzen klebt das Aluminiumblatt für Drucke zwischen 0,1 und 0,001 mm fest an der kalten Zylinderfläche an. Um nun das Instrument auch für solche Drucke, die bei Beginn des Glühens und beim Aufsuchen von Undichtigkeiten längere Zeit in der Apparatur vorhanden sein können, verwendbar zu machen, wurde es in einer Fassung befestigt, die es gestattet, eine meßbare Neigung gegen die Horizontale herbeizuführen.

Bei Drucken in dem angegebenen Intervall findet man eine vom Druck abhängige Neigung des Instruments, bei der das Aluminiumblatt in seiner Nullstellung gerade labil wird. Bei fest eingestellter Neigung ist die Ausschlagsänderung des Aluminiumblattes ein feines Kriterium auf geringe Druckänderungen. Bei sehr niedrigen Drucken kann die Empfindlichkeit durch Hinneigen des Aluminiumblattes zum kalten Zylinder vergrößert werden.

Für den Anschluß des Manometers an die Vakuumapparatur wurde biegsamer Tombakschlauch der Berlin-Karlsruher Industriewerke benutzt. Die Messungen mit dem neigbaren Instrument unter Verwendung der Wasserleitungstemperatur sind meines Erachtens bequemer als die mit irgend einer anderen Form empfindlicher Manometer.

Eine genaue Eichung des Apparates konnte ich in Ermangelung eines Mac Leods bisher noch nicht vornehmen. Um eine Schätzung über die zu seinen Angaben gehörigen Drucke zu haben, bestimmte ich nach erreichtem Endvakuum die Ausschläge des Aluminiumblattes, die für die angegebene Temperaturdifferenz der Zylinder auftreten mit Kohlensäurekühlung und nach deren Entfernung. Ich fand bei mehreren Versuchen für das Endvakuum mit Kühlung einen Ausschlag von einem Skalenteil am Ablesemikroskop, ohne Kühlung dagegen einen Ausschlag von sechs Skalenteilen (der letztere Ausschlag entspricht etwa 1 mm wahrem Ausschlag). Mit den bekannten Vorbehalten wegen der Wirkungsweise des Manometers wird man also seine Empfindlichkeit zu 0,0002 mm Hg-Druck je Skalenteil Ausschlag einschätzen.

Der bei Kohlensäurekühlung verbleibende Ausschlag von einem Skalenteil am Manometer verminderte sich in der Apparatur trotz mitunter dreiwöchentlichen ununterbrochenen Pumpens nicht. Dabei war, wie bemerkt, die Anordnung soweit dicht, daß der betreffende Druck bei über Nacht abgestellter Pumpe erhalten blieb. Die Konstanz des Druckes könnte sowohl durch die auf den Metallwänden okkludierten Gase, wie auch durch Dämpfe von Picein oder Ramsayfett usw. hervorgerufen werden.

4. Beobachtungsresultate. Beim Glühen von frisch eingesetzten Elektrodendrähten auf Temperaturen von etwa 2000° C sind die abgegebenen Gasmengen etwa 24 Stunden lang am Manometer nachweisbar. Wenn nach ein- bis zweistündigem Glühen (bei dem die spontane positive Glühemission verschwindet) der Heizstrom für eine Elektrode abgestellt wird, so ist die in Arbeit II beschriebene Art des Elektrizitätsüberganges zwischen glühender und kalter Elektrode beobachtbar. Für Feldstärken von 100000 Volt/cm erhält man Stromübergang bei positiver Glühkathode, man erhält aber keine Stromvergrößerung, wenn die glühende Elektrode negativ ist.

Nach weiter getriebener Entgasung beider Elektroden durch 24- und mehrstündiges Glühen auf Temperaturen bis 1400° C erfährt die Kontakterscheinung eine qualitative Änderung. Sie scheint auf den ersten Blick einen unregelmäßigeren Charakter angenommen zu haben. Wenn man zunächst wieder wie vorher mit einer kalten und einer glühenden Elektrode beobachtet, so findet man bei der einzelnen Beobachtungsreihe zwar ganz ruhige Einstellungen des Elektrometers entsprechend bestimmten Kontaktströmen. Aber für diese Ströme ist jetzt nicht mehr die Klemmspannung unabhängig von der Stromstärke. Vielmehr geht der Elektrometerausschlag über die Skale, wenn zuerst mit $4 \cdot 10^9$ Ohm Endungs-

widerstand ein kleiner Ausschlag eingestellt war und wenn dann ein Widerstand von $5 . 10^{11}$ Ohm eingeschaltet wird. Eine kritische Feldstärke im eigentlichen Sinne existiert also für diese Entladungserscheinung nicht mehr.

Im allgemeinen sind die Werte der Feldstärken, bei denen erzwungener Strom mit dem Elektrometer von 1 Volt/Skalenteil Empfindlichkeit bei $4 . 10^9$ Ohm Widerstand merklich ist, wesentlich kleiner als bei dem Entladungstypus der Arbeit II. Bei verschiedenen nacheinander angestellten Beobachtungsreihen wurden aber die Einsatzfeldstärken beim Beginn der Versuche außerordentlich verschiedentlich groß gefunden. Die erzwungene Leitfähigkeit des Kontaktes war meistens unipolar, manchmal aber auch symmetrisch. Das Vorzeichen der Unipolarität war nicht mehr durch die Richtung von der glühenden zur kalten Elektrode bestimmt, es konnte umgekehrt sein.

Nach einigem Suchen fand ich, daß die Art der Leitfähigkeit des Kontaktes und seine Unipolarität beeinflußt und verändert werden, wenn die Elektroden — beide, oder mindestens eine glühend — zur eigentlichen, metallischen Berührung gebracht werden, und wenn bei dieser Berührung und beim Auseinanderziehen Strom durch den Kontakt fließt. Wegen der Formänderung, die die Glühdrähte beim Verändern des Heizstroms erfahren, kommen beim Aufsuchen einer bestimmten Einstellung solche Berührungen leicht unbeabsichtigt und unbemerkt vor, woraus der erste Eindruck einer Regellosigkeit des Erscheinungskomplexes entsteht. Wenn die Aufmerksamkeit erst einmal auf diesen Punkt gelenkt ist, so sind solche Berührungen vermeidbar und die Beobachtungen lassen dann Gesetzmäßigkeiten erkennen.

Die Berührung der beiden glühenden Elektroden unter Spannung hat zur Folge, daß nach der Trennung die gleiche Spannungsrichtung vergrößerten Kontaktstrom liefert, während für die entgegengesetzte Spannungsrichtung erst bei größerer Feldstärke erzwungener Strom erscheint. Dabei ist die Beeinflussung der Entladungserscheinung durch eine Berührung im allgemeinen um so größer, je stärker der Strom war, der bei der eigentlichen Berührung floß. (Ich verwandte maximal 320 Volt bei 10^7 Ohm.) Langsames Auseinanderziehen der Elektroden scheint das Entstehen ausgeprägter Unipolarität und sehr kleiner kritischer Feldstärken zu begünstigen.

Die bei einer Berührung erzielte Beeinflussung des Kontaktes ist ziemlich beständig, sowohl zeitlich wie auch gegenüber Spannungsumkehr usw. Sie kann also nicht hervorgerufen sein durch Temperatur-

differenzen der Elektroden oder durch Zündung einer Art von Lichtbogenentladung. Allerdings vergrößert sich eine sehr klein gemachte Einsatzfeldstärke im Zeitraum einer Viertelstunde meistens merklich, aber das Vorzeichen der hergestellten Unipolarität bleibt bestehen, wenn beim weiteren Experimentieren keine Berührung erfolgt und wenn die ursprünglich verwandten Glühtemperaturen nicht stark überschritten werden. Längeres Abkühlen beider Glühdrähte, erzwungener Strom in beiden Richtungen durch die nicht allzu kleine Entladungsstrecke, metallische Berührungen bei Spannungen von wenigen Volt und 10^9 Ohm Widerstand ändern den Sinn der Unipolarität nicht. Diese Manipulationen ändern allerdings die Stromwerte, die für eine bestimmte Spannung und bestimmte Elektrodenentfernung auftreten, mannigfach ab, und zwar in einer nicht eben durchsichtigen Art und Weise; den Charakter der Erscheinung ändern sie aber nicht.

Die Unipolarität des Kontaktes wird umgekehrt durch Berührungen der glühenden Elektroden bei umgekehrter hoher Spannung. Mitunter tritt diese Umkehr nicht bei jeder einzelnen Berührung voll ein. Bei 100 Volt Spannung und 10^7 Ohm Widerstand ist aber durchschnittlich jede zweite Berührung von Erfolg begleitet, falls die Temperatur der Elektroden zwischen 800 und 1000° C liegt. Bei niedrigeren und bei höheren Temperaturen wird der Erfolg etwas unsicherer.

Die Unipolarität des Kontaktes verschwindet, wenn man beide Glühdrähte weit auseinanderzieht und sie längere Zeit (ein bis zwei Stunden) auf Temperaturen von etwa 1400° glüht. Wenn man nach einer solchen Behandlung den erzwungenen Strom untersucht bei auf 800° herabgesetzten Elektrodentemperaturen (bei denen keine am Elektrometer wahrnehmbare spontane Glühelektronenemission vorhanden ist), so zeigt der Kontakt in den meisten Fällen ganz symmetrisches Verhalten, immer ist die Unipolarität stark vermindert.

Aber auch nach sehr langem starkem Glühen stellt eine Berührung unter Spannung immer wieder die Unipolarität her. Einzelne Drahtpaare habe ich drei Wochen lang andauernd geglüht, ohne eine Verminderung oder Veränderung des Effekts zu finden. Jedenfalls geht also die für den Effekt in Frage kommende Eigenschaft der Elektroden durch Glühen nicht verloren.

Der in bezug auf den erzwungenen Strom stark unipolare Kontakt zeigt keinerlei meßbare Einseitigkeit des Glühelektronenstroms bei weit auseinander gezogenen, gleich stark erhitzten Elektroden. Desgleichen ist bei Umkehr der Unipolarität des Kontaktes keinerlei Veränderung

des Glühelektronenstroms der Elektroden wahrnehmbar. Da bei der Berührung der Elektroden nur sehr kleine Stücke der Oberfläche betroffen werden, so schließt das obige Resultat allerdings eine Veränderung der Glühelektronenemission an diesen kleinen Stellen nicht aus.

Die Stromwerte, die man bei einem unipolar oder symmetrisch leitenden Kontakt durch Feldstärke erzwingt, sind für ein und dieselbe Entfernungseinstellung ganz gut reproduzierbar, immer vorausgesetzt, daß metallische Berührung vermieden wird. Dabei ergibt die Einstellung auf eine gewisse Entfernung verschiedene Stromwerte, je nachdem von kleinen oder von großen Abständen her eingestellt wird. Der Strom hat also eine Art Hysteresis, die, wie die unten mitgeteilten Kurven zeigen, dem Sinne nach übereinstimmt mit dem Hysteresiseffekt, den die Berührung ergibt.

Das unerwartet komplizierte Verhalten der lange geglühten Elektrodendrähte erweckt natürlich zunächst den Verdacht, daß durch das Glühen der Drähte mechanische Veränderungen an ihnen, am Mikrometer oder an den bei dem benutzten Apparat notwendigerweise sehr kleinen Isolationen eingetreten sein könnten. Es war aber nie eine Verschlechterung der Isolation bemerkbar, ebensowenig wie eine Veränderung des toten Ganges am Mikrometer oder ein Losewerden der Glühdrähte in ihren Klemmbacken. Alle diese Kontrollen sind bei kalten Glühdrähten, bzw. bei kleinen Spannungen unabhängig von den untersuchten Erscheinungen ausführbar. Die mechanischen Ausbiegungen der Drahtelektroden unter der Wirkung der Feldstärke folgen leicht zu überlegenden Gesetzmäßigkeiten und bleiben nach langem Glühen unverändert. Häufig ist auch eine optische Kontrolle möglich, da die Entfernungen, über die erzwungener Strom fließt, so groß sind, daß man durch den Kontakt hindurchsehen kann; ich habe nie etwas Auffälliges wahrnehmen können.

Zu weiterer Prüfung habe ich einigemal die eine von zwei wochenlang geglühten Elektroden durch einen frischen Draht ersetzt. Nach kurzem Evakuieren und Ausglühen beider Drähte bis zum Verschwinden der positiven Emission des neuen Drahtes ergab sich dann der Entladungstypus von Arbeit II, wenn der alte Draht glühend, der neue kalt benutzt wurde. Bei positivem Glühdraht ergaben also Spannungen von 100 Volt bei 20 bis 30 Mikrometereinheiten Entfernung einen Strom, für den die Klemmspannung von der Stromstärke unabhängig war. Wurde dagegen der neue Draht geglüht und der entgaste Draht kalt benutzt, so war bei positivem Glühdraht keine Einstellung auf einen

mittleren Stromwert zu erzielen. Strom trat nur kurz von der eigentlichen Berührung auf.

Aus diesem Ergebnis wird man zugleich bezüglich des Entladungstypus der Arbeit II den Schluß ziehen müssen, daß für sein Zustandekommen der Gasgehalt der kalten Elektrode wesentliche Vorbedingung ist. Man wird weiter für den Entladungstypus der Arbeit I schließen können, daß der bei nicht ausgeglühten kalten Elektroden erzielte Stromübergang mit relativ großer kritischer Feldstärke wesentlich bedingt ist durch die an oder in den Elektroden befindlichen Gase.

Ob der jetzt beobachtete neue Entladungstypus bei ausgeglühten Elektroden eine dem reinen Metall zukommende Erscheinung ist, oder ob er verursacht wird durch Verunreinigungen der Elektroden, die beim Glühen erst wirksam werden und die bei der Berührung unter Spannung ihren Zustand ändern, darüber läßt sich aus den bisherigen Versuchen wenig schließen. Gegen die Annahme von Verunreinigungen, wenigstens von solchen, die nicht etwa aus dem Metall selbst erst entstehen, spricht die Tatsache, daß die Drähte nach dem Aufhören der Gasabgabe wochenlang hoch geglüht werden können ohne ihre Eigenschaften weiter zu ändern. Dagegen wird man bei dem benutzten Apparat befürchten müssen, daß Dämpfe, etwa des Ramsayfettes, an den Glühdrähten zerlegt werden. Absichtlich vermehrte Einführung solcher Dämpfe durch Erhitzen von gefetteten Wandstellen der Apparatur zeigte freilich keine Art von Einwirkung, die die Wiederherstellung des guten Vakuums überdauert hätte.

Den Vakuumbedingungen und dem Entsagungszustand der Elektroden nach, unter denen die betrachtete Entladungserscheinung zustande kommt, würde man sie für wesensgleich ansehen müssen mit der autoelektronischen Entladung, die Lilienfeld[1]) zur Erzeugung von Röntgenstrahlen benutzt hat. Versucht man entsprechend auf die beobachteten Erscheinungen die Theorie anzuwenden, die Schottky[2]) für erzwungene Elektronenentladungen gibt, so würde man die Wirkung der oben beschriebenen Berührungsbehandlung der Elektroden darin sehen können, daß die jeweils negative Elektrode mit kleinen Spitzen versehen wird, während die positive glatter gemacht wird. Mit der plausibeln Annahme, daß Metallatome nur mit positiver Ladung abgerissen werden können, würde das ein Bild der Erscheinungen geben. Ob dieses Bild geeignet

[1]) J. E. Lilienfeld, Phys. ZS. **23**, 506, 1922.
[2]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 63, 1923.

ist für eine quantitative Erklärung, erscheint mir fraglich, da die Überschlagsrechnung Schottkys wesentlich größere makroskopische Feldstärken verlangt, als ich sie jetzt beobachte.

Zur Orientierung über die in Betracht kommenden Feldstärken seien im folgenden einige Aufnahmen in den Fig. 2 und 3 dargestellt.

Bei diesen Kurven ist als Abszisse aufgetragen die Elektrodenentfernung; gerechnet von der Stelle metallischer Berührung aus, und zwar in Einheiten $= 2{,}8 \cdot 10^{-4}$ mm. Die Ordinaten sind die am Elektrometer abgelesenen Werte der Stromstärke in Einheiten $= 0{,}25 \cdot 10^{-9}$ Amp.

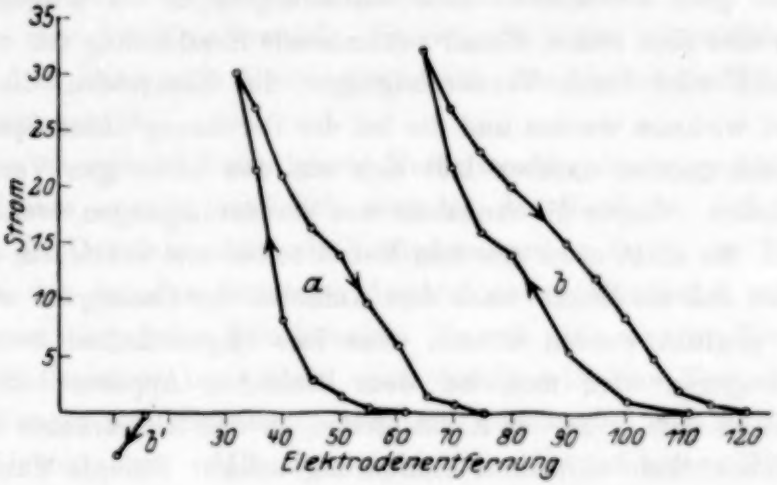


Fig. 2.

Die Kurve *a* der Fig. 2 ist aufgenommen mit zwei Wochen lang ausgeglühten Platindrähten, die zur Messung beide auf eine Temperatur von 800° C. gebracht waren. Für den Versuch wurden 240 Volt Spannung und $4 \cdot 10^9$ Ohm Widerstand angewandt.

Bei Verminderung des zunächst großen Elektrodenabstandes stieg der Strom auf dem linken Zweige von *a* an, bei der Rückkehr fiel er auf dem rechten Zweige wieder ab. Die Kurve ließ sich öfter durchlaufen ohne ihre Gestalt zu ändern, wenn der Umkehrpunkt bei kleiner Entfernung immer gleich gewählt wurde. (Je näher der Umkehrpunkt bei Null liegt, um so breiter wird die Fläche der Hysteresiskurve.) In jedem Punkte der Kurve *a* ergab das Kommutieren der Spannung etwa den entgegengesetzt gleichen Strom.

Nachdem die Elektroden mit der ursprünglichen Spannungsrichtung einmal zur Berührung gebracht und dann wieder auf größere Entfernungen getrennt worden waren, ergab sich die Kurve *b* der Fig. 2. Beim Kommutieren der Spannung in einem zu *b* gehörigen Punkte zeigte das

Elektrometer keinen Strom an. Für die kommutierte Spannungsrichtung wurde Strom erst merklich bei einer Entfernung von etwa 15 Einheiten, wie in der Figur bei b' angedeutet ist.

Fig. 3 ist unmittelbar nach der Messung b' von Fig. 2 aufgenommen, nachdem die Heizströme der Elektroden abgestellt und das Mikrometer entsprechend verstellt war. Die Kurve des erzwungenen Stroms ist nicht mehr gut aufzunehmen, da der Ausschlag des Elektrometers bei kalten Elektroden unregelmäßige Veränderungen erfährt. Es war daher nicht möglich, aus den bei Spannungsumkehr beobachteten Strömen festzustellen, ob symmetrische oder unipolare Leitung vorlag. Neues Heizen der Drähte führte wieder zu Kurven analog b und b' der Fig. 2.

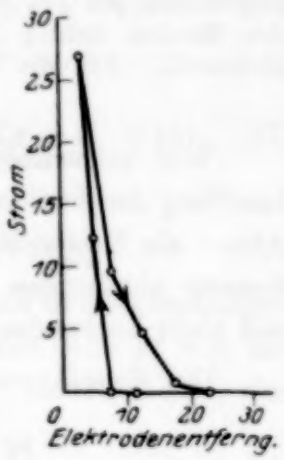


Fig. 3.

Bei kalten Elektroden vergrößert sich die Einsatzfeldstärke ziemlich rasch. Nach Viertelstunden ist meist erzwungener Strom mit 240 Volt nur noch auf einige Mikrometereinheiten Entfernung wahrnehmbar. Das spricht dafür, daß es sich beim Glühversuch um Effekte reiner, gasarmer Metalle handelt. Wird bei glühenden Elektroden das Vakuum durch Einlassen von Luft oder Wasserstoff von einigen $^1/_{10}$ mm Hg-Druck verschlechtert, so ist ebenfalls nur in der Nähe der unmittelbaren Berührung noch Stromübergang wahrnehmbar. Auspumpen und etwa halbstündiges Glühen stellt dann den alten Zustand wieder her.

Neben Platindrähten wurden, wie bemerkt, Platiniridiumdrähte untersucht. Sie zeigten ganz dieselben Erscheinungen mit dem Unterschied etwa, daß durch Berührung unter Strom noch wesentlich geringere kritische Feldstärken herbeigeführt wurden. Mit 240 Volt Spannung war bei schwach glühenden Platiniridiumdrähten häufig unipolarer Stromübergang bei 350 Mikrometereinheiten, entsprechend 0,1 mm Entfernung wahrnehmbar. Diese große Leitfähigkeit blieb öfters auch bei kalten Drähten längere Zeit bestehen.

Bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit habe ich Apparate und Materialien benutzt, die aus freundlichst bewilligten Mitteln des Elektrophysikausschusses der Notgemeinschaft stammen.

Hann.-Münden, Phys. Inst. d. Forstl. Hochschule, 27. März 1926.

Die Rotations-Schwingungsbanden nach der Quantenmechanik.

Von **Lucy Mensing** in Göttingen.

(Eingegangen am 29. März 1926.)

Es wird das dem klassischen Modell des zweiatomigen Moleküls ohne Elektronenimpuls analoge Modell (rotierender anharmonischer Oszillator) nach der neuen Quantenmechanik durchgerechnet. Der reine Rotationsanteil der Energie wird proportional mit $j(j+1)$ ($j = 0, 1, 2 \ldots$), womit der Ausfall der Nullinie bei den Banden richtig herauskommt. — Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind berechnet. Für die Intensitäten der einzelnen Bandenlinien ergeben sich die Formeln von Fowler.

Wir betrachten zweiatomige Moleküle. Wie bei klassischer Behandlung des Problems [1]) machen wir die Annahme, daß sich die beiden Atome als Kraftzentren auffassen lassen, die mit einer nur von der Entfernung abhängigen Kraft aufeinander wirken. — Ein Elektronenimpuls soll nicht vorhanden sein.

Die Hamiltonsche Funktion dieses Modells ist:

$$H = \frac{1}{2m_0}\{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\} + U(r),$$

wo

$$\frac{1}{m_0} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

(m_1, m_2 Atommassen).

Die Matrix r ist definiert durch $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. $U(r)$ ist die potentielle Energie.

Wir fügen noch eine mit dem Parameter λ proportionale Störung hinzu (z. B. ein homogenes Magnetfeld), durch welche die Entartung aufgehoben wird; dabei soll die z-Achse eine Symmetrieachse für das System bleiben, so daß die zu z parallele Komponente M_z des Drehimpulses konstant ist. Wir beschäftigen uns jedoch zunächst nur mit dem Grenzfall $\lambda = 0$. Nach der Quantenmechanik [2]) ist dann M_z sowohl als auch $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$ eine Diagonalmatrix. Man kann den einzelnen Termen des nichtentarteten Systems ($\lambda \neq 0$) zwei Quantenzahlen m, j (magnetische und innere bzw. Rotations-Quantenzahl) zuordnen, derart, daß

$$M_z = \frac{h}{2\pi} m, \qquad M^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 j(j+1).$$

---

[1]) Vgl. z. B. M. Born, Vorlesungen über Atommechanik. § 20.

[2]) M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

Dabei ist j der größte Wert, den m für einen bestimmten Term des entarteten Systems annimmt. Die verschiedenen Terme, die gleiche m, j besitzen, wollen wir durch eine dritte Quantenzahl n unterscheiden; wir rechnen also mit $2 \times$ 3-dimensionalen Matrizen.

Für $\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})$ setzen wir eine Entwicklung nach $(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{a})$ an, worin $\boldsymbol{a}$ Diagonalmatrix mit den Diagonalgliedern a ist. a bedeutet den Abstand in der Gleichgewichtslage im rotationslosen Zustand, also

$$\left(\frac{d\,\boldsymbol{U}(\boldsymbol{r})}{d\,\boldsymbol{r}}\right)_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{a}} = 0.$$

Die Hamiltonsche Funktion ist dann:

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{2\,m_0}(\boldsymbol{p}_x^2 + \boldsymbol{p}_y^2 + \boldsymbol{p}_z^2) + \boldsymbol{U}_0 + \alpha_2(\boldsymbol{a} - \boldsymbol{r})^2 + \alpha_3(\boldsymbol{a} - \boldsymbol{r})^3 + (\lambda), \qquad (1)$$

wo

$$\alpha_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\,\boldsymbol{U}_0}{d\,\boldsymbol{r}^2}\right)_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{a}}, \qquad \alpha_3 = \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3\,\boldsymbol{U}_0}{d\,\boldsymbol{r}^3}\right)_{\boldsymbol{r}=\boldsymbol{a}}.$$

Zunächst stellen wir fest, daß $\boldsymbol{r}$ hinsichtlich j und m Diagonalmatrix ist, da nämlich $\boldsymbol{r}^2$, also auch analytische Funktionen von $\boldsymbol{r}^2$ wie insbesondere $\boldsymbol{r}$, mit $\boldsymbol{M}_x$, $\boldsymbol{M}_y$, $\boldsymbol{M}_z$, also auch mit $\boldsymbol{M}^2$ vertauschbar[1]) sind auf Grund der Vertauschungsrelationen:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{q}_k\boldsymbol{q}_l - \boldsymbol{q}_l\boldsymbol{q}_k = \boldsymbol{p}_k\boldsymbol{p}_l - \boldsymbol{p}_l\boldsymbol{p}_k &= 0, \\ \boldsymbol{p}_k\boldsymbol{q}_l - \boldsymbol{q}_l\boldsymbol{p}_k &= \begin{cases} \dfrac{h}{2\pi i}\,\mathbf{1} & \text{für } k = l, \\ 0 & \text{für } k \neq l. \end{cases} \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Ferner ist für $\lambda = 0$ $\boldsymbol{r}$ von m unabhängig.

Wir führen zunächst unser Problem auf ein eindimensionales zurück. Dies ist möglich, da sich die kinetische Energie durch $\boldsymbol{p}_r = m_0\dot{\boldsymbol{r}}$ und durch $\boldsymbol{M}^2$ ausdrücken läßt.

Für den Fall, daß die potentielle Energie nur von $\boldsymbol{r}$ abhängt, ist bei Pauli[2]) $\boldsymbol{p}$ als Funktion von $\boldsymbol{r}$, $\boldsymbol{x}$, $\boldsymbol{y}$, $\boldsymbol{z}$, $\boldsymbol{p}_x$, $\boldsymbol{p}_y$, $\boldsymbol{p}_z$ angegeben:

$$\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{p}_r = \boldsymbol{x}\,\boldsymbol{p}_x + \boldsymbol{y}\,\boldsymbol{p}_y + \boldsymbol{z}\,\boldsymbol{p}_z + \varepsilon\,\mathbf{1} \quad \left(\varepsilon = \frac{h}{2\pi i}\right). \qquad (3)$$

Ferner ist, wie auch bei Pauli abgeleitet:

$$\boldsymbol{p}_r\,\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}\,\boldsymbol{p}_r = \varepsilon \cdot \mathbf{1},$$

also

$$(\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{p}_r)^2 = \boldsymbol{r}^2\,\boldsymbol{p}_r^2 + \varepsilon\,\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{p}_r. \qquad (4)$$

---

[1]) Es ist z. B. $\boldsymbol{r}^2\boldsymbol{M}_z - \boldsymbol{M}_z\boldsymbol{r}^2$
$= (\boldsymbol{x}^2 + \boldsymbol{y}^2 + \boldsymbol{z}^2)(\boldsymbol{x}\,\boldsymbol{p}_y - \boldsymbol{p}_x\boldsymbol{y}) - (\boldsymbol{x}\,\boldsymbol{p}_y - \boldsymbol{p}_x\boldsymbol{y})(\boldsymbol{x}^2 + \boldsymbol{y}^2 + \boldsymbol{z}^2)$
$= 0$ nach (2).

[2]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **36**, 336, 1926, Gleichung (44').

Man bildet jetzt den Ausdruck

$$r^2 p_r^2 + M^2 = (r p_r)^2 - \varepsilon r p_r + M^2,$$

unter Benutzung von (3) und der Ausdrücke $M_z = x p_y - p_x y \dots$ Nach Anwendung der elementaren Vertauschungsrelationen (2) ergibt sich leicht, daß

$$r^2 p_r^2 + M^2 = r^2 (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$
$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p_r^2 + \frac{M^2}{r^2}. \tag{5}$$

Der Wert (5) wird in (1) eingesetzt; und für r, p_r werden noch neue kanonisch konjugierte Variable eingeführt:

$$r - a = q; \quad p_r = p. \tag{6}$$

Für q und p gilt dann ebenso wie für r, daß sie Diagonalmatrizen in j und m sind und für $\lambda = 0$ unabhängig von m; d. h.

$$\left.\begin{aligned} q(n, j, m; n', j', m') &= \delta_{m m'} \delta_{j j'} q_j(n, n'), \\ p(n, j, m; n', j', m') &= \delta_{m m'} \delta_{j j'} p_j(n, n'). \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die Hamiltonsche Funktion wird mit p, q:

$$H = \frac{1}{2 m_0}\left\{p^2 + \frac{M^2}{a^2}\left(1 + \frac{q}{a}\right)^{-2}\right\} + U_0 + \alpha_2 q^2 + \alpha_3 q^3 + \dots + (\lambda)\dots, \tag{8}$$

oder wenn wir noch das zweite Glied nach q/a entwickeln:

$$H = \frac{1}{2 m_0}\left\{p^2 + \frac{M^2}{a^2} - 2\frac{M^2}{a^3} q + q^2\left(2 \alpha_2 m_0 + 3 \frac{M^2}{a^4}\right) + q^3\left(2 \alpha_3 m_0 - 4 \frac{M^2}{a^5}\right)\dots\right\} + U_0 + (\lambda). \tag{8'}$$

Nach (7) haben die Glieder der Matrizenprodukte hierin die Form:

$$(M^2 q)(n, j, m; n' j' m') = M_j^2 q_j(n; n') \delta_{j j'} \delta_{m, m'}.$$

Damit zerfällt die sechsdimensionale Matrizengleichung (8') in zweidimensionale Matrizengleichungen für die verschiedenen Werte von $j = j'$, $m = m'$.

$$H_j = \frac{1}{2 m_0}\left\{p_j^2 + \frac{M_j^2}{a^2} - 2\frac{M_j^2}{a^3} q_j + q_j^2\left(2 \alpha_2 m_0 + 3 \frac{M_j^2}{a^4}\right) + q_j^3\left(2 \alpha_3 m_0 - 4 \frac{M_j^2}{a^5}\right)\dots\right\} + U_0 + (\lambda). \tag{9}$$

Die Koeffizienten der Matrizen q_j sind jetzt Zahlen.

Durch eine Transformation

$$q_j = q_j' + c_j \text{ [1)]} \quad p_j' = p_j \tag{10}$$

[1)] c_j = Diagonalmatrix mit gleichen Gliedern c_j in der Diagonale.

führen wir das Problem auf das des eindimensionalen anharmonischen Oszillators zurück, indem wir c_j so bestimmen, daß der Koeffizient von q_j' verschwindet; das gibt:

$$H_j = \frac{1}{2m_0}\left\{p_j'^2 + a_1 + a_2 q_j'^2 + a_3 q_j'^3\right\} + \cdots \tag{11}$$

Die Größen a_1, a_2, a_3 sind Funktionen des Gesamtimpulses M_j^2, und zwar die gleichen Funktionen wie bei klassischer Rechnung. Wir entnehmen sie darum aus Born, Atommechanik, wo dafür Reihenentwicklungen nach M bis einschließlich M^2 angegeben sind. Voraussetzung für diese Näherung ist, daß man sich auf so kleine Impulse M_j beschränkt, daß die durch die Zentrifugalkraft erzeugte Abänderung der Gleichgewichtslage $q_j' - q_j = c_j \ll a$. Es ist:

$$c_j = \frac{M_j^2}{m_0}\cdot\frac{1}{2a^3\alpha_2}. \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= \frac{M_j^2}{a^2} + 2m_0 U_0,\\ \sqrt{a_2} &= m_0\sqrt{\frac{2\alpha_2}{m_0}}\left[1 + \frac{3M_j^2}{4m_0\alpha_2 a^3}\left(\frac{1}{a} + \frac{\alpha_3}{\alpha_2}\right)\right],\\ \frac{a_3}{2m_0} &= -4\frac{M_j^2}{2m_0 a^5} + \alpha_3. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Die Lösung von (11) für den Fall eines harmonischen Oszillators ($a_3 = 0$) entnehmen wir aus der Arbeit von Born und Jordan[1]), während Energie und Koordinate für den anharmonischen Fall hier nach der Störungstheorie[2]) neu berechnet werden sollen.

Im harmonischen Fall ist

$$W_{n,j}^0 = \frac{\sqrt{a_2}\,h}{2\pi m_0}(n + \tfrac{1}{2}) + \frac{a_1}{2m_0}, \tag{14}$$

$$|q_{j0}(n; n+1)|^2 = \frac{h}{4\pi\sqrt{a_2}}(n+1);\ q'_{j0}(n;m) = 0 \text{ für } m \neq n \pm 1. \tag{15}$$

Wir behandeln dann das anharmonische Glied $q_j'^3$ als Störungsfunktion H_1 und $\frac{a_3}{2m_0}$ als Entwicklungsparameter; wir erhalten dadurch

---

[1]) M. Born, P. Jordan, ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925.
[2]) M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, l. c., Kap. I, § 4.

die Energie des anharmonischen Oszillators in der Form:

$$W_{nj} = W^0_{nj} + \frac{a_3}{2m_0} W^1_{nj} + \left(\frac{a_3}{2m_0}\right)^2 W^2_{nj}.$$

Es ist $W^1_{nj} = 0$, da $\overline{q'^3_{j0}} = 0$ nach (15).

Aus der Störungsgleichung

$$S_1 H_0 - H_0 S_1 + H_1 = W_1,$$
$$H_1 = q'^3_j$$

erhalten wir die Wirkungsfunktion S in erster Näherung:

$$S_1(n\,n') = \frac{q'^3_{j0}(n, n')}{h\,\nu_0(n, n')}, \tag{16}$$

worin

$$\nu_0(n\,n') = \frac{\sqrt{a_2}}{2\pi m_0}(n - n'). \tag{17}$$

Die Störungsenergie in erster Näherung ist zu berechnen aus

$$S_2 H_0 - H_0 S_2 + F = W^{(2)},$$
$$F = H_0 S_1^2 - S_1 H_0 S_1 + S_1 H_1 - H_1 S_1.$$

Da $W^{(2)} = \overline{F}$, haben wir nur die Diagonalglieder von F zu berechnen. Indem man berücksichtigt, daß q'_{j0} eine Matrix ist, in der nur neben der Hauptdiagonale von Null verschiedene Glieder stehen, erhält man nach elementarer Rechnung:

$$F(n; n) = \frac{2\pi m_0}{h\sqrt{a_2}}\{|q'^3_{j0}(n; n-1)|^2 - |q'^3_{j0}(n; n+1)|^2 + \tfrac{1}{3}|q'^3_{j0}(n, n-3)|^2 - \tfrac{1}{3}|q'^3_{j0}(n, n+3)|^2\}. \tag{18}$$

Aus (15) erhält man

$$\left.\begin{aligned} |q'^3_{j0}(n; n+1)|^2 &= 9\left(\frac{h}{4\pi\sqrt{a_2}}\right)^3 (n+1)^3, \\ |q'^3_{j0}(n; n+3)|^2 &= \left(\frac{h}{4\pi\sqrt{a_2}}\right)^3 (n+1)(n+2)(n+3), \\ |q'^3_{j0}(n; m)|^2 &= 0 \quad \text{für} \quad m \neq \begin{cases} n \pm 1 \\ n \pm 3 \end{cases}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Setzt man dies in (18) ein, so erhält man für die Störungsenergie

$$W^{(2)}_{nj} = -\frac{30 m_0 h^2}{32\pi^2 a_2^2}\{n(n+1) + \tfrac{11}{30}\} \tag{20}$$

und damit für die gesamte Energie:

$$W_{nj} = \frac{\sqrt{a_2}\,h}{2\pi m_0}(n + \tfrac{1}{2}) + \frac{a_1}{2m_0} - \left(\frac{a_3}{2m_0}\right)^2 \cdot \frac{15 m_0 h^2}{16\pi^2 a_2^2}\{n(n+1) + \tfrac{11}{30}\}. \tag{21}$$

Wir führen jetzt die Kernschwingungszahl bei kleiner Amplitude und kleinem Drehimpuls ein:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2\alpha_2}{m_0}} \tag{22}$$

und das Trägheitsmoment im rotationslosen Zustand:

$$A = m_0 a^2. \tag{23}$$

Um endlich mit den in Born, Atommechanik, angegebenen klassischen Formeln möglichst in Übereinstimmung zu kommen, führen wir noch die dort benutzten Abkürzungen ein:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= -\frac{15}{4(2\pi)^6 \nu_0^4 m_0^3}\left(\alpha_3 - 2\frac{M_j^2}{m_0 a^5}\right)^2, \\ &= \alpha_0 - 4\frac{\alpha_0}{\alpha_3}\frac{M_j^2}{m_0 a^5} \\ \beta &= \frac{3}{4\pi m_0^2 \nu_0 h a^3}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^3\left(\frac{1}{a}+\frac{\alpha_3}{\alpha_2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Damit erhalten die Konstanten a_2, a_3 die Werte:

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{a_2} &= 2\pi\nu_0 m_0 + 2\pi m_0 \beta j(j+1), \\ \left(\frac{a_3}{2m_0}\right)^2 &= -\frac{4(2\pi)^6 \nu_0^4 m_0^3}{15}\alpha. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Mit (13), (22), (23) und (25) erhalten wir aus (21):

$$\begin{aligned} W_{n,j} = U_0 &+ \frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 A} + h\left(n+\tfrac{1}{2}\right)\left(\nu_0 + \beta j(j+1)\right) \\ &+ \alpha h^2\left[n(n+1) + \tfrac{11}{30}\right] + \cdots + (\lambda) + \cdots, \end{aligned} \tag{26}$$

während die klassische Formel heißt:

$$W = U_0 + \frac{h^2 j^2}{8\pi^2 A} + h n(\nu_0 + \beta j^2) + h^2 \alpha n^2 + \cdots$$

In der Quantenmechanik II [1]) ist ganz allgemein bewiesen, daß die Quantenzahl j, die dem gesamten Drehimpuls zugeordnet ist, nur ganz- oder halbzahlig sein kann. Speziell beim Rotator ist $j_{\min} = 0$, j also ganzzahlig, wie Heisenberg [2]) gezeigt hat. Dies gilt auch noch für unser Modell.

Ferner ist in der Quantenmechanik II für j die Auswahlregel abgeleitet: $\Delta j = 0, \pm 1$. Die Sprünge $\Delta j = 0$ sind aber verboten im Falle des Einkörperproblems, also auch bei unserem Modell [3]).

[1]) l. c., Kap. IV.
[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 891, 1925.
[3]) l. c., Kap. IV, S. 605.

Zu einem Übergang $n \to n'$,
$j \to j - 1$
bzw. $j - 1 \to j$
gehören nach (26) die Frequenzen

$$\left.\begin{aligned} \nu_{j,j-1} \\ \nu_{j-1,j} \end{aligned}\right\} = (n - n')\nu_0 \pm j\left[\frac{h}{4\pi^2 A} + \beta(1 + n + n')\right] + \beta j^2 (n - n') + \alpha_0 h[n(n+1) - n'(n'+1)], \quad j = 1.\ 2,\ 3 \ldots \tag{27}$$

Die Formel (27), liefern eine Bande mit ausfallender Nullinie, was bei der klassischen Formel nur bei halbzahliger Rotationsquantenzahl zu erreichen war. Numerieren wir in der klassischen Frequenzformel [1]) sowohl Schwingungs- wie Rotationsquantenzahl halbzahlig, so erhalten wir Übereinstimmung mit unserer Formel (27), in bezug auf das reine Schwingungs- und Rotationsglied und das von der Anharmonizität herrührende Glied ($\sim \alpha_0$). Das von der Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung herrührende Glied ($\sim \beta$) kommt jedoch nach der klassischen Theorie und der Quantenmechanik verschieden heraus.

Wir berechnen noch die Koordinate q'_j nach der Störungstheorie. Nach Quantenmechanik II, Kap. I ist

$$q'_j = q'_{j0} + \frac{a_3}{2m_0}[S_1 q'_{j0} - q'_{j0} S_1]. \tag{28}$$

Durch Einsetzen der Werte (15) und (16) für q'_{j0} und S_1 erhält man nach kurzer Rechnung unter Vernachlässigung der Glieder mit a_3^2:

$$\left.\begin{aligned} q'(n,n) &= -\frac{a_3}{2m_0}\cdot\frac{3m_0 h}{2\pi\sqrt{a_3}^3}(n + \tfrac{1}{2}), \\ q'(n,n+1) &= q'_0(n,n+1), \\ q'(n,n+2) &= -\frac{a_3}{2m_0}\frac{m_0}{a_3} q'_0(n,n+1)\, q'_0(n+1,n+2), \\ q'(n,k) &= 0 \quad \text{für} \quad k \neq n,\ n \pm 1,\ n \pm 2. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

(Die Formeln stimmen überein mit den von Born und Jordan berechneten [l. c. Gleichung (87)] in der hier benutzten Näherung.)

Um endlich die Übergangswahrscheinlichkeiten und damit die Intensitäten zu erhalten, haben wir noch die kartesischen Koordinaten x, y, z zu berechnen. Wir vereinfachen das Problem, indem wir die Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung jetzt vernachlässigen; in dieser Näherung wird r_j unabhängig von j. In diesem Falle lassen sich die Glieder $x(k,l)\ldots$ der Matrizen x, y, z leicht durch die bekannten Glieder der Matrix r ausdrücken.

[1]) M. Born, Atommechanik, § 20, Gl. (13).

In der Quantenmechanik II sind die Glieder $x, y, z\,(n, j, m;\ n', j'\ m')$ zerlegt in bekannte Faktoren von j, m und von m freie, unbekannte Faktoren $A\,(j, j')$. Die letzteren werden wir auf die Größen $r\,(n, n')$ zurückführen. — Wegen der Auswahlregeln $\Delta m = 0, \pm 1$; $\Delta j = \pm 1$ sind nur die folgenden Glieder der Matrizen von Null verschieden:

$$\left.\begin{aligned}
(x+iy)\,(n,j,m-1\,;\,n',j-1,m) &= \frac{2\pi i}{h}\sqrt{\frac{(j-m)\,(j-m+1)}{j}}\,A\,(n,j;\ n',j-1),\\
(x-iy)\,(n,j,m\,;\,n'\,j-1,m-1) &= -\frac{2\pi i}{h}\sqrt{\frac{(j+m)\,(j+m-1)}{j}}\,A\,(n,j\,;\,n',j-1),\\
z\,(n,j,m;\ n',j-1,m) &= \frac{2\pi i}{h}\sqrt{\frac{j^2-m^2}{j}}\,A\,(n,j;\ n',j-1),\\
(x+iy)\,(n,j,m-1\,;\,n',j+1,m) &= \frac{2\pi i}{h}\sqrt{\frac{(j+m)\,(j-m+2)}{j+1}}\,A\,(n,j\,;\,n',j+1),\\
(x-iy)\,(n,j,m\,;\,n',j+1,m-1) &= -\frac{2\pi i}{h}\sqrt{\frac{(j-m+1)\,(j-m+2)}{j+1}}\,A\,(n,j\,;\,n',j+1),\\
z\,(n,j,m;\ n',j+1,m) &= -\frac{2\pi i}{h}\sqrt{\frac{(j+1)^2-m^2}{j+1}}\,A\,(n,j\,;\,n',j+1).
\end{aligned}\right\}\tag{30}$$

Hiervon folgen die Formeln mit $j \to j-1$ direkt aus den Gleichungen (31) und (32) in Quantenmechanik II, Kap. IV; die Formeln mit $j \to j+1$ erhält man durch eine ganz analoge Rechnung.

Wir berechnen ein Glied der Matrix $r^2 = (x+iy)\,(x-iy) + z^2$: dies wird nach (30):

$$\left.\begin{aligned}
r_j^2(n,n') &= \sum_h r_j\,(n\,h)\,r_j\,(h\,n')\\
&= \sum_h \{(x+iy)\,(n,j,m;\ h,j+1,m+1)\,(x-iy)\,(h,j+1,m+1\,;\,n',j,m)\\
&+ (x+iy)\,(n,j,m;\ h,j-1,m+1)\,(x-iy)\,(h,j-1,m+1\,;\,n',j,m)\\
&+ z\,(n,j,m;\ h,j+1,m)\,z\,(h,j+1,\ m;\ n',j,m)\\
&+ z\,(n,j,m;\ h,j-1,m)\,z\,(h,j-1,\ m;\ n',j,m)\},\\
&= \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2\left\{\frac{j-m}{j^2}\,(2j-1)\sum_h A\,(n,j;\ h,j-1)\,A\,(h,j-1;\ n',j)\right.\\
&\left.+\frac{j+m+1}{(j+1)^2}\,(2j+3)\sum_h A\,(n,j;\ h,j+1)\,A\,(h,j+1;\ n',j)\right\}.
\end{aligned}\right\}\tag{31}$$

Da beim Fehlen von äußeren Kräften ($\lambda = 0$) r_j unabhängig von m ist, muß der Faktor von m verschwinden; das gibt die Gleichung:

$$\begin{aligned}
&\frac{2j-1}{j^2}\sum_h A\,(n,j;\ h,j-1)\,A\,(h,j-1;\ n'\,j)\\
&= \frac{2j+3}{(j+1)^2}\sum_h A\,(n,j;\ h,j+1)\,A\,(h,j+1;\ n'\,j).
\end{aligned}\tag{32}$$

Hiermit ergibt sich aus (31):

$$\sum_h r_j(n;\ h)\, r_j(h;\ n')$$
$$= \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \frac{(2j-1)(2j+1)}{j^2} \sum_h A(n, j;\ h, j-1)\, A(h, j-1;\ n' h). \quad (33)$$

Die Formeln (32) und (33) gelten ganz allgemein für jedes Einkörperproblem. — In dem speziellen Falle, daß r_j unabhängig von j ist, genügen die beiden Gleichungen zur Bestimmung von $A(n, j;\ n', j-1)$. Wie man durch Einsetzen zeigt, werden sie befriedigt durch

$$A(n, j;\ n', j-1) = \frac{h}{2\pi} \frac{j}{\sqrt{(2j-1)(2j+1)}}\, r(n, n'). \quad (34)$$

Für $r_j = a + c_j + q'_j$ setzen wir die von j unabhängige Näherung, bei der die Änderung der Gleichgewichtslage durch die Zentrifugalkraft vernachlässigt wird. Für q' werden die Werte (29) eingesetzt und für die darin auftretenden Konstanten a_2, a_3 die Näherungen für $j = 0$ nach (25); dann ergibt sich für die Glieder von r:

$$\left.\begin{aligned} r(n;\ n) &= a - \frac{3 h \alpha_3}{(2\pi)^4 \nu_0^3 m_0^2}(n + \tfrac{1}{2}), \\ r(n;\ n \pm 1) &= q'_0(n;\ n \pm 1), \\ r(n;\ n \pm 2) &= -\frac{\alpha_3}{m_0 (2\pi \nu_0)^2}\, q'_0(n, n \pm 1)\, q'_0(n \pm 1,\ n \pm 2), \\ r(n,\ n') &= 0 \quad \text{für} \quad n' \neq n,\ n \pm 1,\ n \pm 2. \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

(Die Formeln gelten bis auf Glieder $\sim \alpha_3^2$ und höhere Potenzen.) Wenn wir noch benutzen, daß nach der Quantenmechanik II [1])

$$x(n, j, m;\ n', j', m \pm 1) \mp i\, y(n, j, m;\ n', j', m \pm 1) = 0,$$

so kennen wir nach (30), (34) und (35) die Koordinatenmatrizen x, y, z.

$$\left.\begin{aligned} x(n, j, m;\ n', j-1, m-1) &= -\frac{i}{2}\sqrt{\frac{(j+m)(j+m-1)}{(2j-1)(2j+1)}}\, r(n;\ n'), \\ x(n, j, m-1;\ n', j-1, m) &= \frac{i}{2}\sqrt{\frac{(j-m)(j-m+1)}{(2j-1)(2j+1)}}\, r(n;\ n'), \\ z(n, j, m;\ n', j-1, m) &= \sqrt{\frac{j^2 - m^2}{(2j-1)(2j+1)}}\, r(n;\ n'). \end{aligned}\right\} \quad (36)$$

Ähnliche Formeln erhält man hieraus für die Übergänge $j \to j+1$.

Die Intensität einer Linie wird gegeben durch den Ausdruck:

$$|\ddot{x}(h;\ l)|^2 + |\ddot{y}(h;\ l)|^2 + |\ddot{z}(h;\ l)|^2$$
$$\simeq \nu^4(h;\ l)\,\{|x(h;\ l)|^2 + |y(h;\ l)|^2 + |z(h;\ l)|^2\}.$$

[1]) l. c., Kap. IV, Gl. (10″).

Bei verschwindendem äußeren Felde erhält man die Intensität einer Bandenlinie durch die Summe der Intensitäten der Übergänge $m \to m$, $m \to m-1$, $m \to m+1$ multipliziert mit der Anzahl der Atome im Anfangszustand. Diese beträgt für einen Anfangszustand mit den Quantenzahlen n, j:

$$g_j e^{-\frac{W_{nj}}{kT}} = (2j+1) e^{-\frac{W_{nj}}{kT}}$$

(g_j = statistisches Gewicht). Für die Intensitäten erhält man dann nach (36):

$$\left.\begin{aligned} J_{j,j-1}(n,n') &\sim \nu^4 (n,j;\, n', j-1)\, j\, |r(n;\, n')|^2 e^{-\frac{W_{nj}}{kT}}, \\ J_{j,j+1}(n,n') &\sim \nu^4 (n,j;\, n', j+1)\,(j+1)\, |r(n,\, n')|^2 e^{-\frac{W_{nj}}{kT}}, \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Für die relativen Intensitäten (ohne den durch die Maxwellsche Verteilung bedingten Faktor $e^{-\frac{W_{nj}}{kT}}$) $i = \lim_{T=\infty} J$ erhält man hiernach bis auf Größen $\nu_{\text{rot.}}/\nu_{\text{schw.}}$

$$i_{j,j-1} = i_{j-1,j} \sim j. \quad (38)$$

Die zur Nullinie symmetrischen Bandenlinien haben also im wesentlichen die gleichen Intensitäten. — Die Formel (38) wurde von Fowler[1]) durch andere Überlegungen gefunden.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß sich auch das Verhalten des Moleküls im elektrischen Felde richtig ergibt. Die Zusatzenergie im elektrischen Felde ist $\sim z$, wenn das Feld die z-Richtung hat. Die mittlere Energieänderung ist $\sim \overline{z} = 0$, da alle Diagonalglieder von z nach (36) verschwinden. In Übereinstimmung hiermit hat Barker[2]) an keiner Linie der HCl-Banden einen linearen Starkeffekt gefunden.

Herrn Dr. P. Jordan danke ich für verschiedene Ratschläge bei dieser Arbeit.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

---

[1]) Fowler, Phil. Mag. **49**, 1272, 1925.
[2]) Barker, Astrophys. Journ. **58**, 201, 1923.

Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes.

Von **M. Berek** in Wetzlar.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 11. März 1926.)

II. Theorie der Interferenzen bei hohen Gangunterschieden unter Berücksichtigung der Kohärenzverhältnisse.

Die Interferenzen bei hohen Gangunterschieden bieten das einfachste Beispiel für die Anwendung der im einleitenden Teile I gegebenen Entwicklungen[1]) dar, weil bei den hier in Frage kommenden Versuchsanordnungen nur solche Schwingungen zur Superposition gelangen, die demselben Erregungszentrum entstammen.

Werden ν Schwingungen superponiert, ist das Amplitudenverhältnis $\frac{A_\mu}{A_{\mu-1}} = k$ und die Wegdifferenz $r_\mu - r_{\mu-1} = \Gamma$, so lautet die bekannte, schon auf G. B. Airy zurückgehende Formel für die Helligkeitsverteilung im Interferenzphänomen[2]):

$$H \sim \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \frac{(1-k^\nu)^2 + 4k^\nu \sin^2\left(\frac{\pi\Gamma}{\lambda}\nu\right)}{(1-k)^2 + 4k\sin^2\left(\frac{\pi\Gamma}{\lambda}\right)} d\lambda. \qquad (1)$$

Diese Beziehung gilt aber nur unter der Voraussetzung totaler Kohärenz der ν Schwingungen, d. h. also in Strenge nur für den trivialen Fall $\Gamma = 0$.

Wir wollen im folgenden eine vollständige Theorie der Interferenzen bei hohen Gangunterschieden geben, sowohl unter Berücksichtigung eines endlichen Spektralbereiches, wie auch unter Berücksichtigung der Endlichkeit der Verweilzeit ($\mathfrak{T}$) sowie der Dämpfung (α).

Es muß leider davon abgesehen werden, hier die Ableitung der für beliebig viele ν Schwingungen geltenden Formel zu geben, da die in der Ableitung auftretenden Ausdrücke einen allzu großen Umfang einnehmen. Wir müssen uns darauf beschränken, hier den Gang der Ableitung an dem einfachen Beispiel $\nu = 3$ zu veranschaulichen und werden dann gleich die Endformel für beliebig viele Schwingungen hinschreiben. Das

---

[1]) M. Berek, ZS. f. Phys. **36**, 675, 1926. Formeln und Figuren aus dem Teile I werden mit I, (...) zitiert, aus dem vorliegenden Teile einfach mit (...).

[2]) Beispiele für die Auswertung dieser Formel, allerdings nur unter Voraussetzung $\lambda_2 - \lambda_1 = d\lambda$, finden sich in E. Gehrcke, Die Anwendung der Interferenzen usw., Braunschweig 1906, S. 66, 67.

Beispiel $\nu = 3$ mußte, obwohl auch schon langwierig, zum mindesten gewählt werden, weil der noch einfachere Fall $\nu = 2$ zu wenig Typisches in der Ableitung erkennen läßt.

Für $\nu = 3$ sind von vornherein drei Fälle zu unterscheiden: die Zeitdifferenz $\tau = \frac{\Gamma}{c}$, um welche zifferngemäß immer eine Schwingung später am Beobachtungsort anlangt als die andere, ist so, daß entweder

$$\left.\begin{array}{lll} \text{a)} & \frac{\Gamma}{c} < \mathfrak{T} \quad \text{und} \quad \frac{2\Gamma}{c} \leqq \mathfrak{T} & \text{(Fig. 1a)} \\ \text{oder} & & \\ \text{b)} & \frac{\Gamma}{c} \leqq \mathfrak{T}, \quad \frac{2\Gamma}{c} > \mathfrak{T} & \text{(Fig. 1b)} \\ \text{oder} & & \\ \text{c)} & \frac{\Gamma}{c} > \mathfrak{T}, \quad \frac{2\Gamma}{c} > \mathfrak{T} & \text{(Fig. 1c)} \end{array}\right\} \qquad (2)$$

Im Falle a) unterscheiden wir innerhalb eines Zeitabschnittes $\mathfrak{T}$ am Beobachtungsort zwei Werte der Phasenkonstanten: $2\pi\delta$ und $2\pi d$ und entsprechend zwei Werte der Amplituden: A und A. Während der Zeit τ_1 sind die Schwingungen 2 und 3 derselben Phasenkonstanten $2\pi\delta$ und entsprechend demselben Amplitudenwert A zugeordnet, die Schwingung 1 dagegen der Phasenkonstanten $2\pi d$ und dem Amplitudenwert A; während des Zeitabschnittes τ_2 ist nur die Schwingung 3 der Phasenkonstanten $2\pi\delta$ und dem Amplitudenwert A zugeordnet, die Schwingungen 1 und 2 dagegen der Phasenkonstanten $2\pi d$ und dem Amplitudenwert A; und während des Zeitabschnittes τ_3 schließlich

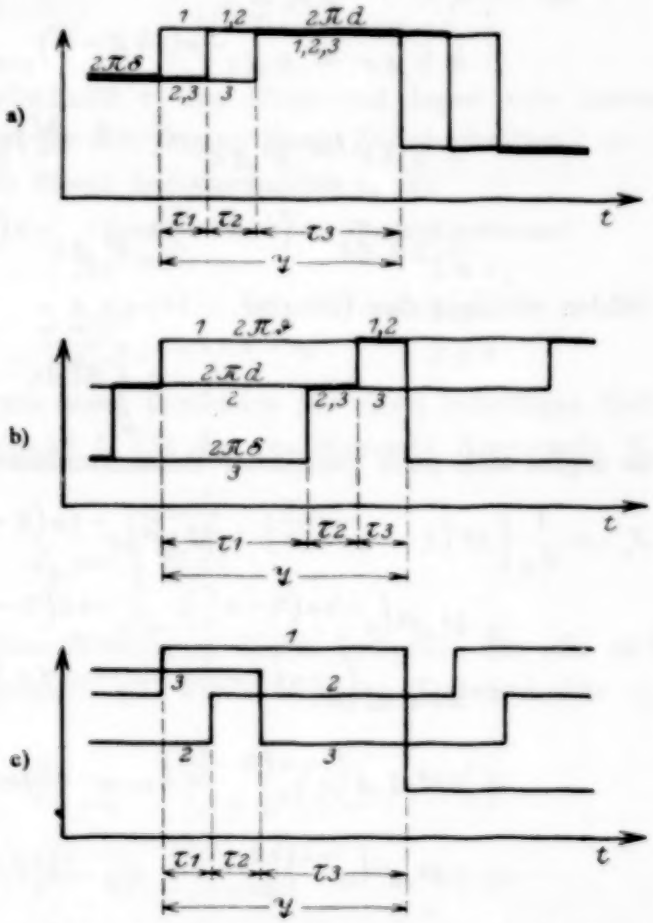


Fig. 1. Graduelle Kohärenz dreier demselben Erregungszentrum entstammenden Schwingungen bei verschiedenem Gangunterschied.

sind alle drei Schwingungen derselben Phasenkonstanten $2\pi d$ und demselben Amplitudenwert A zugeordnet. Jetzt müssen wir noch die Dämpfung der Schwingungen berücksichtigen:

Fassen wir zunächst nur den Zeitabschnitt τ_1 ins Auge und legen unsere Zeitrechnung so, daß wir für den Beginn dieses Zeitabschnittes $t = 0$ setzen. Dann gilt innerhalb des Zeitabschnittes τ_1, wie leicht einzusehen, für

	Amplituden:	Phasenkonstanten:
Schwingung 1 . . .	$A e^{-\alpha t}$	$2\pi d$
„ 2 . . .	$k A e^{-\alpha(t+\mathfrak{T}-\tau_1)}$	$2\pi\delta$
„ 3 . . .	$k^2 A e^{-\alpha(t+\mathfrak{T}-\tau_1-\tau_2)}$	$2\pi\delta$

Bilden wir nun für einen beliebigen Zeitpunkt t des Intervalls τ_1 gemäß I, (9) die resultierende Amplitude $\mathfrak{A}_t$ und beachten gleich, daß $\tau_1 = \tau_2 = \frac{\Gamma}{c}$ ist, so erhalten wir:

$$\begin{aligned}\mathfrak{A}_t^2 = {} & A^2 e^{-2\alpha t} + k^2 A^2 e^{-2\alpha\left(t+\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)} + k^4 A^2 e^{-2\alpha\left(t+\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)} \\ & + 2 A e^{-\alpha t} . k A e^{-\alpha\left(t+\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)} \cos 2\pi\left(\frac{\Gamma}{\lambda} + d - \delta\right) \\ & + 2 A e^{-\alpha t} . k^2 A e^{-\alpha\left(t+\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)} \cos 2\pi\left(\frac{2\Gamma}{\lambda} + d - \delta\right) \\ & + 2 k A e^{-\alpha\left(t+\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)} . k^2 A e^{-\alpha\left(t+\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)} \cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda} .\end{aligned}$$

Bilden wir nun das Integral

$$J_1 = \int_0^{\tau_1 = \frac{\Gamma}{c}} \mathfrak{A}_t^2 \, dt,$$

so ergibt sich nach geeigneter Zusammenfassung:

$$\begin{aligned}J_1 = \frac{1}{2\alpha}\Big\{ & A^2\left(1 - e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}}\right) + k^2 A^2\left(e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)} - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}\right) \\ & + k^4 A^2\left(e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-2\frac{\Gamma}{c}\right)} - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right) \\ & + 2 k A A\left(e^{-\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)} - e^{-\alpha\left(\mathfrak{T}+\frac{\Gamma}{c}\right)}\right)\cos 2\pi\left(\frac{\Gamma}{\lambda} + d - \delta\right) \\ & + 2 k^2 A A\left(e^{-\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)} - e^{-\alpha\mathfrak{T}}\right)\cos 2\pi\left(\frac{2\Gamma}{\lambda} + d - \delta\right) \\ & + 2 k^3 A^2\left(e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{3\Gamma}{c}\right)} - e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\Big\} .\end{aligned}$$

Bilden wir nun den Mittelwert dieses Integrals für alle sich wiederholenden Zeitabschnitte τ_1 innerhalb einer beliebig großen Beobachtungs-

dauer $x\mathfrak{T}$, so werden A und A_1, da sie die nach einer beliebigen Richtung genommenen Komponenten von Schwingungsamplituden in unpolarisiertem Lichte darstellen, im Laufe der Zeit $x\mathfrak{T}$ alle möglichen Werte annehmen zwischen 0 und einer oberen Grenze, die durch die Intensität der Lichtquelle gegeben ist. Den Mittelwert während der Zeit $x\mathfrak{T}$ setzen wir gleich $\overline{\mathfrak{A}}$. Analog wird die Differenz der Phasenkonstanten $2\pi(d-\delta)$ während aller Zeitabschnitte τ_1, die in der Beobachtungsdauer $x\mathfrak{T}$ enthalten sind, alle möglichen Werte annehmen; es durchläuft also der Kosinus, der $d-\delta$ enthält, während genügend langer Zeiten $x\mathfrak{T}$ regellos alle Werte zwischen -1 und $+1$, d. h. er ist im Mittel 0. Wir erhalten also für den zeitlichen Mittelwert des Integrals:

$$\bar{J}_1 \sim \frac{\overline{\mathfrak{A}^2}}{2\alpha}\Big\{\Big(1-e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}}\Big)+k^2\Big(e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}-e^{-2\alpha\mathfrak{T}}\Big)$$
$$+k^4\Big(e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-2\frac{\Gamma}{c}\right)}-e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\Big)$$
$$+2k^3\Big(e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{3\Gamma}{c}\right)}-e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\Big)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\Big\}.$$

Fassen wir jetzt den Zeitabschnitt τ_2 ins Auge und legen nun unsere Zeitrechnung so, daß wir jetzt für den Beginn dieses Zeitabschnittes $t=0$ setzen. Dann gilt innerhalb dieses Zeitabschnittes τ_2 für

	Amplituden:	Phasenkonstanten:
Schwingung 1 . . .	$Ae^{-\alpha(t+\tau_1)}$	$2\pi d$
„ 2 . . .	$kAe^{-\alpha t}$	$2\pi d$
„ 3 . . .	$k^2Ae^{-\alpha(t+\mathfrak{T}-\tau_2)}$	$2\pi\delta$

Verfahren wir jetzt genau wie oben, berechnen für einen beliebigen Zeitpunkt t des Intervalls τ_2 gemäß I, (9) die resultierende Amplitude $\mathfrak{A}_t$, dann das Integral

$$J_2=\int_0^{\tau_2=\frac{\Gamma}{c}}\mathfrak{A}_t^2\,dt,$$

und schließlich den zeitlichen Mittelwert dieses Integrals für alle sich innerhalb der Beobachtungsdauer $x\mathfrak{T}$ wiederholenden Zeitabschnitte τ_2, so erhalten wir:

$$\bar{J}_2 \sim \frac{\overline{\mathfrak{A}^2}}{2\alpha}\Big\{\Big(e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}}-e^{-4\alpha\frac{\Gamma}{c}}\Big)+k^2\Big(1-e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}}\Big)$$
$$+k^4\Big(e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}-e^{-2\alpha\mathfrak{T}}\Big)$$
$$+2k\Big(e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}-e^{-3\alpha\frac{\Gamma}{c}}\Big)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\Big\}.$$

Im Zeitabschnitt τ_3 ergibt sich dann ganz analog für

	Amplituden:	Phasenkonstanten:
Schwingung 1 . . .	$A e^{-\alpha(t+\tau_1+\tau_2)}$	$2\pi d$
„ 2 . . .	$kA e^{-\alpha(t+\tau_2)}$	$2\pi d$
„ 3 . . .	$k^2 A e^{-\alpha t}$	$2\pi d$

Bei der weiteren Durchrechnung hat man zu beachten, daß $\tau_3 = \mathfrak{T} - \tau_1 - \tau_2 = \mathfrak{T} - \frac{2\Gamma}{c}$ ist. Wegen der Gleichheit der Phasenkonstanten fällt hier keines der cos-Glieder fort. Man erhält:

$$\begin{aligned}\bar{J}_3 \sim \frac{\bar{\mathfrak{A}}^2}{2\alpha}\Big\{ &\left(e^{-4\alpha\frac{\Gamma}{c}} - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}\right) + k^2\left(e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}} - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right)\\ &+ k^4\left(1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)}\right)\\ &+ 2k\left(e^{-3\alpha\frac{\Gamma}{c}} - e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\\ &+ 2k^2\left(e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}} - e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)}\right)\cos\left(2\cdot\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\right)\\ &+ 2k^3\left(e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}} - e^{-\alpha\left(2\mathfrak{T}-\frac{3\Gamma}{c}\right)}\right)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\Big\}.\end{aligned}$$

Jetzt haben wir aber

$$\int_0^{\mathfrak{T}} \mathfrak{A}_t^2\, dt = J_1 + J_2 + J_3,$$

also ist die gesuchte Helligkeit

$$H_{d\lambda} \sim \frac{\bar{J}_1 + \bar{J}_2 + \bar{J}_3}{\mathfrak{T}}\, d\lambda.$$

Fassen wir demgemäß die oben erhaltenen Ausdrücke zusammen, so vereinfacht sich, wie leicht einzusehen, der resultierende Ausdruck erheblich und läßt sich dann folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned}H_{d\lambda} \sim \bar{\mathfrak{A}}^2\, d\lambda\Big\{ &\frac{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}}{2\alpha\mathfrak{T}}\,(1 + k^2 + k^4)\\ &+ e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}\,\frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}}{2\alpha\mathfrak{T}}\,2k(1 + k^2)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda}\\ &+ e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}}\,\frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)}}{2\alpha\mathfrak{T}}\,2k^2\cos\left(2\,\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\right)\Big\}.\end{aligned}$$

Hierin können wir schließlich noch

$$\bar{\mathfrak{A}}^2\,\frac{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}}{2\alpha\mathfrak{T}} = i_\lambda$$

setzen und erhalten dann:

$$H_{d\lambda} \sim i_\lambda d\lambda \Big\{ 1 + k^2 + k^4 + e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}} 2k(1+k^2)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda} + e^{-2\alpha\frac{\Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{2\Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}} 2k^2 \cos\left(2\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\right) \Big\}. \qquad (3a)$$

Im Falle b) haben wir innerhalb eines Zeitabschnittes $\mathfrak{T}$, wie aus der Figur ersichtlich, drei verschiedene Werte der Phasenkonstanten $2\pi\delta$, $2\pi d$ und $2\pi\mathfrak{d}$ zu unterscheiden und entsprechend drei verschiedene Amplitudenwerte. Ferner ist aus der Figur ersichtlich:

$$\begin{aligned} \tau_1 + \tau_2 &= \frac{\Gamma}{c} & \tau_1 &= \frac{2\Gamma}{c} - \mathfrak{T}, \\ \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 &= \mathfrak{T} & \tau_2 &= \mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}, \\ 2\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 &= \frac{2\Gamma}{c} & \tau_3 &= \mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c}. \end{aligned}$$

Verfährt man im übrigen genau entsprechend dem Falle a), so erhält man schließlich:

$$H_{d\lambda} \sim i_\lambda d\lambda \left\{ 1 + k^2 + k^4 + e^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}} 2k(1+k^2)\cos 2\pi\frac{\Gamma}{\lambda} \right\}. \qquad (3b)$$

Im Falle c) schließlich ist das Ergebnis sofort an Hand der Fig. 1c zu überblicken: Man sieht, daß in den über die Zeit $x\mathfrak{T}$ genommenen Mittelwerten alle cos-Glieder in Fortfall kommen, und man erhält einfach:

$$H_{d\lambda} \sim i_\lambda d\lambda (1 + k^2 + k^4). \qquad (3c)$$

Nun lassen sich die Bedingungen (2) auch folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} &\text{a)} \quad \mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c} > 0 \quad \text{und} \quad \mathfrak{T} - \frac{2\Gamma}{c} \geqq 0, \\ &\text{b)} \quad \mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c} \geqq 0, \qquad \mathfrak{T} - \frac{2\Gamma}{c} < 0, \\ &\text{c)} \quad \mathfrak{T} - \frac{\Gamma}{c} < 0, \qquad \mathfrak{T} - \frac{2\Gamma}{c} < 0. \end{aligned}$$

Vergleicht man nun diese Form der Bedingungen mit dem Inhalt der Beziehungen (3a), (3b), (3c), so erkennt man sofort, daß man alle drei Fälle a), b), c) durch dieselbe Formel (3a) erfassen kann, wenn man nur

festsetzt, daß diejenigen einen cos enthaltenden Glieder gänzlich verschwinden, für welche $\mathfrak{T} - \frac{\mu \Gamma}{c}$ negativ werden sollte.

In der gleichen Art läßt sich die Behandlung des allgemeinen Falles von beliebig vielen ν Schwingungen erledigen. Die Rechnungen werden aber schon für $\nu = 5$ äußerst mühevoll. Doch läßt sich dann schon das allgemeine Bildungsgesetz des Ausdruckes für H mit Sicherheit erkennen. Die Endformel für beliebig viele ν Schwingungen ist verhältnismäßig einfach:

$$H \sim \frac{k^{2\nu}-1}{k^2-1} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \, d\lambda$$

$$+ 2 \sum_{\mu=1}^{\nu-1} \left\{ k^\mu \frac{k^{2(\nu-\mu)}-1}{k^2-1} e^{-\alpha \frac{\mu \Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\mu \Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha \mathfrak{T}}} \delta \frac{1}{0} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \cos\left(\mu \frac{2\pi \Gamma}{\lambda}\right) d\lambda \right\} \cdot \quad (4)$$

In dieser Formel sind nur folgende Vernachlässigungen enthalten: Die Größen k, α, $\mathfrak{T}$ und Γ sind innerhalb der Spektralbreite $\lambda_2 - \lambda_1$ als konstant angenommen, was ohne weiteres statthaft ist, da bei Interferenzen unter hohen Gangunterschieden nur sehr kleine Bereiche $\lambda_2 - \lambda_1$ in Frage kommen. Im übrigen braucht man sich nur alle Faktoren unter das Integralzeichen gesetzt zu denken, um die Formel in aller Strenge zu besitzen.

Die Bedeutung der einzelnen Größen in (4) ist folgende:

H: die beobachtbare Helligkeit;

ν: die Anzahl der superponierten Schwingungen;

k: das Verhältnis der nach einer beliebigen Richtung genommenen Amplitudenkomponenten je zweier ziffernmäßig aufeinanderfolgenden Schwingungen: $\frac{A_\nu}{A_{\nu-1}} = k$. Im Anschluß an die Bestimmung von k aus den Fresnelschen Formeln wird man zweckmäßig die Komponenten parallel und senkrecht zur Symmetrieebene der Apparatur der Berechnung zugrunde legen;

e: die Basis der natürlichen Logarithmen;

2α: die Dämpfungskonstante, entsprechend der elektromagnetischen Lichttheorie, so daß die zeitliche Änderung der Amplitude durch $A = A_0 e^{-\alpha t}$ gegeben ist und $t = \frac{1}{\alpha}$ die Teilwertszeit [1]) bedeutet, inner-

[1]) Wir vermeiden absichtlich hier den Ausdruck „Abklingungszeit", um nicht eine Beziehung zu der an Kanalstrahlversuchen bestimmten „Abklingungskonstante" zu präjudizieren, deren Zuordnung zur e-Teilwertszeit oder zur Verweilzeit gerade in Frage steht.

halb deren die Amplitude auf den e-ten Teil ihres Anfangswertes herabsinkt;

$\mathfrak{T}$: die Verweilzeit;

λ: die Lichtwellenlänge im leeren Raume;

i_λ: die Intensität der Lichtquelle für λ;

Γ: die Wegdifferenz zweier ziffernmäßig aufeinanderfolgenden Schwingungen, bezogen auf den Weg im leeren Raume: $r_\nu - r_{\nu-1} = \Gamma$;

c: die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raume;

$$\delta\frac{1}{0} = 1 \quad \text{für} \quad \mathfrak{T} - \frac{\mu\Gamma}{c} > 0;$$

$$\delta\frac{1}{0} = 0 \quad \text{für} \quad \mathfrak{T} - \frac{\mu\Gamma}{c} \leqq 0.$$

Führt man in (4) statt der Dämpfungskonstante die e-Teilwertszeit $\mathfrak{t}$ ein, so erhält man:

$$H \sim \frac{k^{2\nu}-1}{k^2-1}\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda\, d\lambda$$

$$+2\sum_{\mu=1}^{\nu-1}\left\{k^\mu \frac{k^{2(\nu-\mu)}-1}{k^2-1}\, e^{-\frac{\mu\Gamma}{c\mathfrak{t}}}\, \frac{1-e^{-2\left(\frac{\mathfrak{T}}{\mathfrak{t}}-\frac{\mu\Gamma}{c\mathfrak{t}}\right)}}{1-e^{-2\frac{\mathfrak{T}}{\mathfrak{t}}}}\, \delta\frac{1}{0}\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \cos\left(\mu\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\right) d\lambda\right\}. \quad (4a)$$

Diskussion der Beziehungen (4) und (4a). Diese Formeln für die Helligkeitsverteilung im Interferenzphänomen sind formal und inhaltlich identisch mit der Beziehung I, (2): Das erste Glied der rechten Seite stellt diejenige Helligkeit dar, die gelten würde, wenn die ν Schwingungen sämtlich vollständig inkohärent gegeneinander wären; das zweite Glied gibt dann die notwendige Modifikation der Helligkeitsverteilung zufolge der Kohärenz. Die einzelnen Glieder der Summe tragen je dem gegenseitigen Kohärenz- und Konsonanzcharakter der einzelnen Schwingungen Rechnung; und zwar stellt das erste Summenglied, mit dem Index $\mu = 1$, den Kohärenz- und Konsonanzeinfluß aller derjenigen Schwingungen dar, deren gegenseitige Wegdifferenz Γ beträgt, das Summenglied mit dem Index $\mu = 2$ den Einfluß derjenigen Schwingungen, deren gegenseitige Wegdifferenz $2\,\Gamma$ beträgt usw. Wird von einem der laufenden μ-Werte an $\mathfrak{T} - \frac{\bar{\mu}\Gamma}{c} \leqq 0$, so ist für diesen $\bar{\mu}$-Wert und alle höheren $\delta\frac{1}{0} = 0$ zu setzen; damit fallen dann die betreffenden Summenglieder aus, d. h. die Schwingungen, die eine solche gegenseitige Wegdifferenz $\geqq \bar{\mu}\,\Gamma$ haben, sind gegeneinander vollständig inkohärent; aber Interferenzen bestehen

zufolge der Glieder mit $\mu < \bar{\mu}$ trotzdem weiter. Vollständiges Verschwinden der Interferenzen tritt erst dann ein, wenn schon für $\mu = 1$ der Ausdruck $\mathfrak{T} - \frac{\mu \Gamma}{c} \leqq 0$ wird; daraus ergibt sich für die maximale Kohärenzlänge

$$\Gamma_0 = c\,\mathfrak{T},$$

wie schon früher I, (10) dargelegt.

Die eben gezogenen Folgerungen haben Beziehung zu einer Kritik, welche M. v. Laue [1]) an einer Arbeit von E. Gehrcke und O. Lummer [2]) geübt hat. Diese Autoren schlossen aus der Verschärfung der Interferenzstreifen, die bei Erhöhung der Anzahl der superponierten Schwingungen von acht auf neun eintrat, daß hierdurch die Interferenzfähigkeit des Lichtes für die Wegdifferenz $r_9 - r_1 = 8\,(r_2 - r_1)$ nachgewiesen sei. M. v. Laue zeigte, daß diese Schlußweise unrichtig war. Aus der Beziehung (4) oder (4a) wird das ohne weiteres evident.

Wir nehmen an, daß Kohärenz [3]) sogar nur zwischen der ersten und zweiten Schwingung bestehe, so daß sich die Summe in (4) auf das eine Glied

$$2k\frac{k^{2(\nu-1)}-1}{k^2-1}\,e^{-a\frac{\Gamma}{c}}\,\frac{1-e^{-2a\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}}{1-e^{-2a\mathfrak{T}}}\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \cos\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\,d\lambda$$

reduziert. Bei sehr schmaler Spektralbreite $\lambda_2 - \lambda_1$ wird dann gemäß I, (3) der Kohärenzgrad für ν Schwingungen:

$$\mathrm{Koh}_\nu = \frac{2k\,\frac{k^{2(\nu-1)}-1}{k^2-1}\,e^{-a\frac{\Gamma}{c}}\left(1-e^{-2a\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right)}{\frac{k^{2\nu}-1}{k^2-1}\,(1-e^{-2a\mathfrak{T}})}$$

und für zwei Schwingungen:

$$\mathrm{Koh}_2 = \frac{2k\,e^{-a\frac{\Gamma}{c}}\left(1-e^{-2a\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right)}{(k^2+1)\,(1-e^{-2a\mathfrak{T}})}.$$

Also wird

$$\frac{\mathrm{Koh}_\nu}{\mathrm{Koh}_2} = \frac{(k^{2(\nu-1)}-1)\,(k^2+1)}{k^{2\nu}-1} = 1 + k^2\,\frac{k^{\nu-1}-1}{k^{2\nu}-1}. \qquad (5)$$

Da nun immer $\frac{k^{\nu-1}-1}{k^{2\nu}-1} > 0$ ist, also auch $\mathrm{Koh}_\nu > \mathrm{Koh}_2$ ist, so gibt,

[1]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. (4) **13**, 177—179, 1904.

[2]) E. Gehrcke und O. Lummer, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 344—346, 1902.

[3]) Natürlich nur graduelle Kohärenz (Koh < 1), da totale Kohärenz außer für $\Gamma = 0$ niemals bestehen kann.

wenn überhaupt zwei ziffernmäßig aufeinanderfolgende Schwingungen wenigstens ein geringes Maß von Kohärenz besitzen, bei genügender Monochromasie der Strahlung der Zusatz von beliebig vielen weiteren Schwingungen immer eine Verdeutlichung der Interferenzen, selbst wenn schon die dritte Schwingung gegenüber der ersten vollständig inkohärent sein sollte: Der Kohärenzgrad eines gesetzmäßigen Komplexes ist größer als der eines Paares von Schwingungen. Die Verdeutlichung der Interferenzen allein sagt also über den Kohärenzcharakter zwischen der 1. und ν-ten Schwingung nichts aus; da aber schließlich 2,6 Millionen Wellenlängen der grünen Quecksilberlinie noch ganz wesentlich kleiner sind als die maximal mögliche Kohärenzlänge $c\,\mathfrak{T}$, so ist das Zutreffen der Behauptung (nicht der Beweisführung) genannter Autoren doch zum mindesten wahrscheinlich.

Setzen wir in (4) die Dämpfungskonstante $2\alpha = 0$, bzw. in (4a) die e-Teilwertszeit $t = \infty$ [1]), so hat das die Bedeutung, daß innerhalb jedes Zeitintervalls $\mathfrak{T}$ die Schwingungen ebensogut als erwungene angesehen werden können. Dann wird aus (4) und (4a):

$$H \sim \frac{k^{2\nu}-1}{k^2-1}\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda\, d\lambda$$

$$+\,2\sum_{\mu=1}^{\nu-1}\left\{k^\mu \frac{k^{2(\nu-\mu)}-1}{k^2-1}\left(1-\frac{\mu\Gamma}{c\,\mathfrak{T}}\right)\delta\,\frac{1}{0}\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \cos\mu\,\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\,d\lambda\right\}. \qquad (6)$$

Setzen wir darin nun weiter entweder $\mathfrak{T} = \infty$, oder ist bei beliebigem $\mathfrak{T}$ die Wegdifferenz $(\nu-1)\,\Gamma$ zwischen erster und ν-ter Schwingung so klein gegen $c\,\mathfrak{T}$, daß man $\frac{\mu\Gamma}{c\,\mathfrak{T}}$ in allen Summengliedern gegenüber 1 vernachlässigen kann, so stellt die dann aus (6) sich ergebende Beziehung genau dieselbe Helligkeitsverteilung dar wie die klassische Formel (1) wodurch deren Gültigkeitsbereich nunmehr präzise abgegrenzt erscheint.

Wenden wir uns jetzt zur Betrachtung der einzelnen Faktoren in (4) bzw. (4a).

Im ersten Gliede, das also H_{ink} gemäß I, (2) darstellt, kommen im Faktor

$$\frac{k^{2\nu}-1}{k^2-1} = 1 + k^2 + k^4 + \cdots k^{2(\nu-1)}$$

[1]) Praktisch genügt $t \gg \mathfrak{T}$.

lediglich Eigenschaften der Apparatur zum Ausdruck. Für $k = 1$ wird der Wert dieses Faktors ν.

Die Bedeutung des zweiten Faktors $\int i_\lambda d\lambda$ ist evident.

Im zweiten Gliede, der Summe, betrifft zunächst der erste Faktor, der die k-Werte enthält, wieder nur Eigenschaften der Apparatur.

Der zweite Faktor

$$e^{-\alpha\frac{\mu\Gamma}{c}}\frac{1-e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\mu\Gamma}{c}\right)}}{1-e^{-2\alpha\mathfrak{T}}}\delta\frac{1}{0} \quad \text{bzw.} \quad e^{-\frac{\mu\Gamma}{ct}}\frac{1-e^{-2\left(\frac{\mathfrak{T}}{t}-\frac{\mu\Gamma}{ct}\right)}}{1-e^{-2\frac{\mathfrak{T}}{t}}}\delta\frac{1}{0}$$

betrifft Eigenschaften des Lichtmechanismus. Man sieht hier ganz deutlich, daß man die Interferenzphänomene nicht durch einen Zeitwert erfassen kann, sondern man braucht, wenn man Zeitwerte zugrunde legt, sogar drei: $\mathfrak{T}$, $t = \frac{1}{\alpha}$, $\tau = \frac{\Gamma}{c}$. Wenn man aber die durch die Formel gegebene Zuordnung dieser Werte beachtet, so reduziert sich die Anzahl der erforderlichen Konstanten auf zwei: auf den Quotienten zweier Zeiten $\alpha\mathfrak{T} = \frac{\mathfrak{T}}{t}$ und auf eine Weglänge $\frac{c}{\alpha} = ct$; das Produkt dieser beiden Konstanten gibt die maximale Kohärenzlänge $c\mathfrak{T}$. Ist $\mu\Gamma \geqq c\mathfrak{T}$, so fällt das Summenglied mit dem Index μ aus. — Wenn nun $\mu\Gamma$ sehr klein gegen $c\mathfrak{T}$ ist, so ist immer auch $\mu\Gamma$ sehr klein gegen ct, mag man $t = \infty$ setzen oder die aus der elektromagnetischen Theorie folgende e-Teilwertszeit zugrunde legen; dann wird aber, wie leicht einzusehen, der ganze Faktor in praxi zu 1 und man hat wieder die klassische Formel (1) ohne jede Konstante. — Auf die Notwendigkeit nur einer Konstanten kommt man nur, wenn man $\mu\Gamma$ beliebig läßt und $\alpha = 0$, $t = \infty$ annimmt [1]). Dann ergibt sich Formel (6) mit der Konstanten $c\mathfrak{T}$.

Damit scheint mir die Frage [2]) nach der notwendigen Zahl der Konstanten zur Darstellung der Interferenzphänomene hinreichend geklärt zu sein: Man benötigt im allgemeinen Falle zwei Konstanten: $\mathfrak{T}/t$ und ct; im Falle $t \gg \mathfrak{T}$ eine Konstante: $c\mathfrak{T}$; im Falle $\mu\Gamma \ll c\mathfrak{T}$ keiner Kon-

[1]) Praktisch genügt $t \gg \mathfrak{T}$.

[2]) Vgl. hierzu die Diskussionen über „Verweilzeit" und „Abklingungszeit" in den eingangs im Teil I zitierten Arbeiten von G. Mie, W. Wien, E. Rupp, J. Palacios. Bei den Interferenzversuchen von E. Rupp ist übrigens meines Erachtens die Zeit $\mathfrak{T}$, wenigstens von vornherein, nicht als Verweilzeit im eigentlichen Sinne der Bohrschen Theorie aufzufassen, sondern nach der Anordnung des Experimentes als diejenige Zeit, welche die mittlere Aufeinanderfolge des Vorüberganges der im Kanalstrahl enthaltenen Atome vor dem Spalt des Interferometers mißt. Unsere Formel gilt dann für die so gedeutete Zeit unverändert.

stanten; aber keine dieser Konstanten ist eine Zeitgröße, sondern wenn man durchaus mit solchen arbeiten will, braucht man drei: $\mathfrak{T}$, $t = \frac{1}{\alpha}$ und $\tau = \frac{\Gamma}{c}$.

Der Faktor

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \cos \mu \frac{2\pi\Gamma}{\lambda} d\lambda$$

endlich gibt den Einfluß des Dissonanzphänomens zufolge der endlichen Spektralbreite bzw. zufolge der Struktur der Spektrallinien, wobei immer die Schwingungen gruppenweise zusammengefaßt sind, deren gegenseitige Wegdifferenz $\mu\Gamma$ beträgt.

Wir kommen jetzt auf eine am Schlusse des ersten Teiles aufgeworfene Frage zurück: Die Forderung nach der allgemeinen Gültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition von Schwingungen hatte die Notwendigkeit ergeben, die beliebige Veränderlichkeit des Polarisationszustandes im unpolarisierten Lichte einer Beschränkung zu unterwerfen; wir haben diese Beschränkung zu dem Bestehen einer von Null verschiedenen Verweilzeit in Beziehung gebracht. Für die nach einer beliebigen Richtung genommene Komponente des Schwingungsvorganges in natürlichem monochromatischen Lichte ergab sich dann das in I, Fig. 3 dargestellte Bild, das wir uns noch hinsichtlich der Dämpfung vervollständigt denken können. Kann das endgültige Aufhören der Interferenzen bei der maximalen Kohärenzlänge $c\mathfrak{T}$ aufgefaßt werden als das Dissonanzphänomen desjenigen Spektrums, welches man gemäß einer Fourierentwicklung des in I, Fig. 3 dargestellten Schwingungsvorganges erhält? Es genügt, der Diskussion dieser Frage den einfachen Fall $\nu = 2$ zugrunde zu legen. Dann wird aus (4):

$$H \underset{\nu=2}{\sim} (1+k^2) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda d\lambda + 2k e^{-a\frac{\Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2a\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2a\mathfrak{T}}} \delta \frac{1}{0} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \cos \frac{2\pi\Gamma}{\lambda} d\lambda. \quad (7)$$

Wir nehmen zunächst an, die Strahlung stamme aus einem kontinuierlichen, schmal gedachten Spektralbereich der Breite $\lambda_2 - \lambda_1 = \Delta\lambda$ von annähernd gleichmäßiger Intensität i. Die Ausführung der Integration in (7) ergibt dann:

$$H \underset{\nu=2,\ \Delta\lambda}{\sim} (1+k^2)\, i\, \Delta\lambda + 2k e^{-a\frac{\Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2a\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2a\mathfrak{T}}} \delta \frac{1}{0} \frac{\lambda^2}{\pi\Gamma} i \cos\left(\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\right) \sin\left(\pi\Gamma\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}\right). \quad (8)$$

Wir betrachten jetzt das Produkt Kohärenz × Konsonanz für die beiden superponierten Schwingungen gemäß I, (3). Um die Werte $(\Delta H)_{max}$ und $(\Delta H)_{min}$, welche sich auf die Helligkeitsverteilung im Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohrs beziehen, bilden zu können, müssen wir von den beiden trigonometrischen Funktionen in (8) diejenige ins Auge fassen, welche die kleinere Periode hat, nämlich $\cos \frac{2\pi\Gamma}{\lambda}$. Man erhält

$$(\Delta H)_{max} = 2ke^{-a\frac{\Gamma}{c}} \frac{1-e^{-2a\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}}{1-e^{-2a\mathfrak{T}}} \delta\frac{1}{0} \frac{\lambda^2}{\pi\Gamma} i \sin\left(\pi\Gamma\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}\right)$$

und

$$(\Delta H)_{min} = -(\Delta H)_{max}.$$

Es wird also

$$\underset{2}{\text{Koh}} \cdot \underset{\Delta\lambda}{\text{Kon}} = \frac{2ke^{-a\frac{\Gamma}{c}}\left(1-e^{-2a\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right) \delta\frac{1}{0} \frac{\lambda^2}{\pi\Gamma} \left|\sin\left(\pi\Gamma\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}\right)\right|}{(1+k^2)(1-e^{-2a\mathfrak{T}})\Delta\lambda}. \tag{9}$$

In dieser Formel tritt jetzt die Abhängigkeit der Deutlichkeit der Interferenzen von den maßgebenden Faktoren sehr anschaulich in Erscheinung. Sondern wir zunächst den von der endlichen Spektralbreite herrührenden Anteil ab:

$$\underset{\Delta\lambda}{\text{Kon}} \sim \frac{\lambda^2}{\pi\Gamma\Delta\lambda} \left|\sin\left(\pi\Gamma\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}\right)\right|. \tag{9a}$$

Mit wachsendem Γ wechseln periodisch Konsonanz und Dissonanz mit einer gemäß $\frac{1}{\Gamma\Delta\lambda}$ abnehmenden Amplitude in der Konsonanz. Der vollständige Ausdruck (9) zeigt aber, daß die Amplitude der Interferenzen mit wachsendem Γ noch stärker abnimmt, als es allein dem Dissonanzphänomen der endlichen Spaltbreite entspricht, nämlich noch gemäß

$$\underset{2}{\text{Koh}} \sim \frac{e^{-a\frac{\Gamma}{c}}\left(1-e^{-2a\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right)}{1-e^{-2a\mathfrak{T}}} \delta\frac{1}{0}. \tag{9b}$$

und lediglich nach Maßgabe des Faktors $\delta\frac{1}{0}$ können die Interferenzen schon für endliches Γ in aller Strenge verschwinden, d. h. für $\Gamma_0 = c\mathfrak{T}$. In praxi können sich allerdings die Interferenzen schon wesentlich früher der Beobachtungsmöglichkeit entziehen, als dieser äußersten Grenze Γ_0 entspricht: nämlich, wenn entweder in (9a) $\Gamma\Delta\lambda$ hinreichend groß ist, oder wenn in (9b) $e^{-a\frac{\Gamma}{c}}$ hinreichend klein ist, um einen unterhalb der Unterscheidungsschwelle liegenden Wert von Koh . Kon zu liefern.

Wir sehen jetzt schon, daß das periodische Dissonanzphänomen der endlichen Spektralbreite und der aperiodische Einfluß der endlichen Kohärenzzeit (und gegebenenfalls der Dämpfung) für die Sichtbarkeit der Interferenzen zwei Faktoren von durchaus verschiedener Qualität und verschiedenem Wirkungsgrad bedeuten. Noch klarer tritt dies in Erscheinung, wenn wir in (9) für $\Delta\lambda$ den Bereich der natürlichen monochromatischen Strahlung $\varkappa \frac{\lambda^2}{c\mathfrak{T}}$ gemäß I, (15) einsetzen, wo $\varkappa$ eine gegen 1 kleine Zahl ist:

$$\underset{2}{\text{Koh}} \,.\, \underset{\Delta\lambda=\varkappa\frac{\lambda^2}{c\mathfrak{T}}}{\text{Kon}} = \frac{2ke^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}\left(1-e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right)\delta\frac{1}{0}}{(1+k^2)(1-e^{-2\alpha\mathfrak{T}})}\cdot\frac{c\mathfrak{T}}{\varkappa\pi\Gamma}\sin\left(\varkappa\frac{\pi\Gamma}{c\mathfrak{T}}\right). \quad (10)$$

Dieser Ausdruck reduziert sich aber eben wegen der Kleinheit von $\varkappa$ für alle $\Gamma \leqq c\mathfrak{T}$ praktisch auf

$$\underset{2}{\text{Koh}} \,.\, \underset{\Delta\lambda=\varkappa\frac{\lambda^2}{c\mathfrak{T}}}{\text{Kon}} = \frac{2ke^{-\alpha\frac{\Gamma}{c}}\left(1-e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T}-\frac{\Gamma}{c}\right)}\right)}{(1+k^2)(1-e^{-2\alpha\mathfrak{T}})}\,\delta\,\frac{1}{0} = \underset{2}{\text{Koh}}.$$

Die Interferenzen der natürlichen monochromatischen Strahlung verschwinden nicht nach Maßgabe eines periodischen Dissonanzphänomens, sondern endgültig nach Maßgabe der Einwirkung von α und $\mathfrak{T}$.

Betrachten wir jetzt eine durch zwei isolierte Spektrallinien gegebene Strahlung, wobei jede Linie für sich aus natürlichem, monochromatischem Lichte gemäß I, (15) besteht. Der Einfachheit halber nehmen wir ferner an, daß beide Linien gleiche Intensität $i\,\Delta\lambda$ besitzen und von jeder Linie nur zwei Schwingungen superponiert werden. Wie wir eben oben gesehen haben, besitzt die einzelne monochromatische Linie kein Dissonanzphänomen im Sinne des Integrals $\int i\cos\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\,d\lambda$. Es reduziert sich dieses Integral für das Zusammenwirken beider Linien also folgendermaßen:

$$\int i_\lambda \cos\frac{2\pi\Gamma}{\lambda}\,d\lambda = i\,\Delta\lambda\left\{\cos\frac{2\pi\Gamma}{\lambda_1}+\cos\frac{2\pi\Gamma}{\lambda_2}\right\}$$
$$= 2i\,\Delta\lambda\cos\pi\Gamma\frac{\lambda_2+\lambda_1}{\lambda_1\lambda_2}\cos\pi\Gamma\frac{\lambda_2-\lambda_1}{\lambda_1\lambda_2}. \quad (11)$$

Die erste cos-Funktion, welche eine Periodizität ergibt, wenn Γ sich um $\pm\frac{\lambda_1\lambda_2}{\lambda_2+\lambda_1}$ ändert, bedeutet die periodische Wiederholung der Interferenzen im Gesichtsfeld des Beobachtungsfernrohrs. Die zweite cos-Funktion,

welche eine Periodizität ergibt, wenn Γ sich um $\pm \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}$ ändert, stellt wieder das Dissonanzphänomen dar. Dieses bleibt aber jetzt bei wachsendem Γ vollständig periodisch, ohne Abnahme der Amplitude, im Gegensatz zu dem vorher betrachteten Falle eines endlichen kontinuierlichen Spektralbereichs. Die Interferenzen können also nicht durch Dissonanz der Linien λ_1 und λ_2 gemäß dem Integral (11) verschwinden, und zwar unabhängig von der Größe ihres Abstands, sondern nur nach Maßgabe des Faktors (9 b).

Selbst wenn wir also das endgültige Aufhören der Interferenzen für eine natürliche monochromatische Strahlung bei der maximalen Wegdifferenz $c\mathfrak{T}$ formal deuten wollten als das Dissonanzphänomen desjenigen Spektrums, welches sich gemäß einer Fourierentwicklung aus dem in I, Fig. 3 dargestellten Schwingungsvorgang ergibt, so müßten wir uns doch vor Augen halten, daß es sich bei diesem „Dissonanzphänomen" um ein solches mit wesentlich anderen Qualitäten handelt, als sie sonst diesem Begriff zugeordnet zu werden pflegen. Wohl haben sowohl der Ausdruck (9 b) wie auch das Integral letzten Endes beide ihre Ursache in den eigentümlichen Vorgängen bei der Lichtemission; aber um den Unterschied in moderner Symbolik kurz zu kennzeichnen:

Der Faktor $e^{-\alpha \frac{\mu \Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{\mu \Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha \mathfrak{T}}} \delta \frac{1}{0}$ berücksichtigt, daß Bahnübergänge überhaupt stattfinden und wie oft sie stattfinden, der Faktor $\int i_\lambda \cos \mu \frac{2\pi\Gamma}{\lambda} d\lambda$ dagegen, wie sie im einzelnen stattfinden.

Natürliche Breite und Druckverbreiterung von Spektrallinien.

Von **R. Minkowski** in Hamburg.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1926.)

Nach der klassischen Dispersionstheorie hängt in hinreichend großem Abstand von der Mitte einer Absorptionslinie der Absorptionskoeffizient nicht mehr vom Dopplereffekt ab, auch wenn die durch den Dopplereffekt bedingte Halbweite groß ist gegenüber einer durch Dämpfung hervorgerufenen Verbreiterung. Mittels Messungen der Absorption in genügend großem Abstand von der Linienmitte kann also die natürliche Breite und die Druckverbreiterung bei kleinen Drucken untersucht werden. Die Durchführung von Versuchen an den *D*-Linien des Natriums ergab für die natürliche Halbweite den Wert 0,62 sec^{-1}. Die Druckverbreiterung wird von einem Druck des reinen Na-Dampfes von 10^{-3} mm an merkbar; der Verlauf der Absorption ist dann nicht mehr der aus der Dispersionstheorie folgende. Die Größenordnung des Druckes, bei dem die Druckverbreiterung merklich wird, weist auf eine besonders starke gegenseitige Störung gleichartiger Atome hin.

Während die Verbreiterung von Spektrallinien durch den Dopplereffekt und durch Druckeffekte bei hohen Drucken schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist, ist es bisher noch nicht gelungen, die natürliche Breite einer Spektrallinie zu messen. Der Grund dafür ist bekanntlich, daß auch bei den tiefsten bisher zugänglichen Temperaturen die durch den Dopplereffekt bedingte Halbweite bei unendlich dünner Schicht wesentlich größer ist als die natürliche Breite. Aus dem gleichen Grunde entzieht sich die Druckverbreiterung bei kleinen Drucken der Untersuchung. Unsere Kenntnis über die Größe der natürlichen Breite beruht auf dem Zusammenhang zwischen ihr und der Abklingungszeit des Leuchtens sich selbst überlassener Atome, über die wir durch Messungen von W. Wien[1]) unterrichtet sind. Aus diesen Messungen ergeben sich für die Abklingungszeit im allgemeinen Werte von der Größenordnung 10^{-8} sec, d. h. von der Größenordnung der Abklingungszeit eines klassischen Oszillators. Die natürliche Halbweite der Linie in unendlich dünner Schicht ist im Frequenzmaß gleich der reziproken Abklingungszeit, also von der Größenordnung 10^{-4} Å. Selbst nach Beseitigung des Dopplereffektes wäre infolgedessen eine direkte Messung kaum möglich, da das Auflösungsvermögen des dazu erforderlichen Spektralapparates etwa 10^{10} betragen müßte. Es bietet sich jedoch eine Möglichkeit, quantitative Messungen der natürlichen Breite und der Druckverbreiterung bei kleinen Drucken durchzuführen durch Ausnutzung

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **73**, 483, 1924.

der Tatsache, daß die Intensitätsverteilung in einer Linie mit Dopplerverbreiterung verschieden ist von der, welche eine Linie mit natürlicher Breite oder mit Druckverbreiterung aufweist. Die einzige Annahme, die bei der Auswertung der Messungen erforderlich ist, ist, daß der Verlauf des Absorptionskoeffizienten in einem etwa 1 Å umfassenden Bereich von der Halbweite nach außen mit Hilfe der klassischen Dispersionstheorie beschrieben werden kann. Prinzipiell lassen sich die Messungen sowohl an Emissions- wie an Absorptionslinien durchführen; da sich jedoch die erforderlichen experimentellen Bedingungen an Emissionslinien kaum in einwandfreier Weise verwirklichen lassen dürften, beschränken wir uns von vornherein auf Absorptionslinien. Der Abfall des Absorptionskoeffizienten erfolgt, wenn der Dopplereffekt allein wirksam ist, exponentiell mit dem Quadrat der Frequenzdifferenz von der Linienmitte nach außen, dagegen bei natürlicher Breite oder bei Verbreiterung durch Stoßdämpfung reziprok dem Quadrat der Frequenzdifferenz. Infolgedessen hängt auch bei gleichzeitiger Wirkung beider Effekte der Absorptionskoeffizient in hinreichendem Abstand von der Linienmitte nicht mehr merklich von der Größe des Dopplereffektes ab. Wegen des kleinen Wertes, den der Absorptionskoeffizient im erforderlichen Abstand annimmt, ist es notwendig, die Länge der absorbierenden Schicht groß zu nehmen, um meßbare Absorption zu erhalten.

Bei der Durchführung der Versuche, die zunächst an den *D*-Linien des Natriums in Angriff genommen wurden, hat sich gezeigt, daß der von der Dispersionstheorie geforderte Intensitätsverlauf nicht mehr besteht, sobald die Druckverbreiterung merklich wird. Eine quantitative Auswertung der Versuche ist deshalb vorläufig nur in dem Falle möglich, in dem neben der nach der klassischen Theorie durch die Strahlungsdämpfung erzeugten natürlichen Breite nur der Dopplereffekt eine Rolle spielt. In diesem Falle wird, wie Voigt[1]) gezeigt hat, der Absorptionskoeffizient

$$n\varkappa = \frac{2\sqrt{\pi}\,\varepsilon^2 N.f}{m\,\omega_0\,b.n}\int_0^\infty y\,e^{-y^2}\operatorname{arctg}\left(\frac{b\,\nu' y}{\mu^2+\frac{\nu'^2}{4}-b^2y^2}\right)dy. \qquad (1)$$

Dabei bedeutet N die Anzahl der Atome im Kubikzentimeter, f die Stärke der Ersatzoszillatoren[2]), ε und m Ladung und Masse des Elektrons,

[1]) W. Voigt, Münch. Ber. 1912, S. 603.

[2]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwiss. **11**, 584, 1923.

$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ die Frequenz der Linienmitte, $\mu = \omega - \omega_0$ die Frequenzdifferenz von der Linienmitte, n Brechungsindex für die Frequenz ω, $b = \omega_0 \frac{w}{c}$, w die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, ν' die Halbweite in unendlich dünner Schicht, d. h. der ganze Abstand der Stellen, an denen der Absorptionskoeffizient bei fehlendem Dopplereffekt auf die Hälfte seines Maximalwertes gesunken ist. Die Halbweite ist gleich der reziproken Abklingungszeit des Ersatzoszillators, also für einen klassischen Oszillator $= \frac{8\pi^2\varepsilon^2\nu_0^2}{3mc^3}$. Wir nehmen an, daß in dem in Betracht kommenden Bereich von μ der Brechungsindex näherungsweise gleich 1 gesetzt werden kann, und beschränken uns auf einen Bereich von μ, in dem $\frac{\nu'^2}{4}$ gegen μ^2 vernachlässigt werden kann. Die Berechtigung dieser Vernachlässigungen wird später diskutiert (siehe S. 852). Das Integral in Formel (1) wird dann

$$\int_0^\infty y\, e^{-y^2} \operatorname{arctg}\left(\frac{b\nu' y}{\mu^2 - b^2 y^2}\right) dy.$$

Ist μ groß gegen b, so kann nach fallenden Potenzen von μ^2 entwickelt werden. Bricht man nach dem zweiten Gliede ab, so wird das Integral

$$\int_0^\infty y\, e^{-y^2} \left(\frac{\nu' b y}{\mu^2} + \frac{\nu' b^3 y^3}{\mu^4}\right).$$

Nach Ausführung der Integration wird

$$n\varkappa = \frac{\varrho\nu'}{8\omega_0\mu^2}\left(1 + \frac{3b^2}{2\mu^2}\right), \tag{2}$$

wobei $\varrho = \frac{4\pi\varepsilon^2}{m} Nf$ gesetzt ist. Der Absorptionskoeffizient erhält also in dem Gebiet $\mu > 12\,b$ mit einem Fehler von maximal 1 Proz. denselben Verlauf und Wert wie bei Abwesenheit des Dopplereffektes

$$n\varkappa = \frac{\varrho\nu'}{8\omega_0\mu^2}. \tag{3}$$

Das Verhältnis der durchgelassenen Intensität J zur einfallenden J_0 wird

$$i = \frac{J}{J_0} = e^{-\frac{4\pi n\varkappa l}{\lambda}},$$

wobei l die Länge der absorbierenden Schicht bedeutet. Aus dem beobachteten Werte von i folgt also der Wert von $\varrho\nu'$:

$$\varrho\nu' = -\ln i \cdot \frac{2\lambda\omega_0\mu^2}{\pi l},$$

oder, da λ mit genügender Genauigkeit durch λ_0 ersetzt werden kann,

$$\varrho\nu' = -\frac{4c\mu^2}{l} \cdot \ln i. \tag{4}$$

Die Messung des in hinreichend großem Abstand μ von der Linienmitte durchgelassenen Intensitätsbruchteils i führt also zur Bestimmung von $\varrho\nu'$. Bei kleinen Dampfdichten, d. h. kleinen Werten von ϱ, wird $\varrho\nu'$ und infolgedessen bei vorgegebener Schichtlänge der zu einem noch sicher meßbar von 1 verschiedenen Wert von i gehörende Abstand μ so klein, daß die Absorptionslinie nicht mehr aufgelöst werden kann und infolgedessen die Bestimmung des Verlaufs von i nicht mehr möglich ist. In diesem Falle kann jedoch die Gesamtabsorption in einem kontinuierlichen Spektrum bestimmt werden. Zu ihrer Berechnung muß strenggenommen mit der vollen Formel (1) für den Absorptionskoeffizienten gerechnet werden. Es ist jedoch in der Nähe der Linienmitte, wo die Abweichungen von der Formel (3) merklich werden, die durchgelassene Intensität in fast allen hier vorkommenden Fällen schon praktisch gleich Null, so daß der Fehler vernachlässigt werden kann, der durch Benutzung von Formel (3) entsteht. Solange dies der Fall ist, kann also auch für die Berechnung der Gesamtabsorption Formel (3) benutzt werden. Die Gesamtabsorption wird dann[1]) unter den schon S. 841 gemachten Voraussetzungen

$$A = \sqrt{\frac{\pi\nu'\varrho l}{c}}. \tag{5}$$

Die Messung der Gesamtabsorption führt also ebenfalls zur Bestimmung von $\varrho\nu'$. Bei den kleinsten hier benutzten Dichten wird der Fehler gerade merklich, der durch Benutzung der Formel (5) entsteht. Zur Auswertung dieser Messungen wurde der Wert von A durch graphische Integration bei Benutzung der Formel (2) für einige Werte von $\varrho\nu'$ berechnet und aus der so erhaltenen Kurve der zu dem gemessenen Werte von A gehörige Wert von $\varrho\nu'$ bestimmt; der Unterschied des so gewonnenen Wertes gegenüber dem aus Formel (5) berechneten beträgt im ungünstigsten Fall etwa 10 Proz.

[1]) R. Ladenburg und F. Reiche, Ann. der Phys. **42**, 181, 1913.

Um aus den Absorptionsmessungen, die in den hier in Frage kommenden Fällen nur $\varrho\nu'$ zu bestimmen gestatten, ν' zu berechnen, ist noch die Kenntnis von ϱ notwendig. Für die D-Linien des Natriums, an denen die bis jetzt vorliegenden Messungen ausgeführt wurden, ist ϱ aus früheren Messungen in der Abhängigkeit von der Temperatur des gesättigten Dampfes bekannt[1]). Es erschien jedoch wünschenswert, den Wert von ϱ direkt zu bestimmen. Dazu wurde, wie schon früher, die magnetische Drehung der Polarisationsebene in der Umgebung der Linie benutzt. Bedeutet χ die im Abstand δ_1 Å von D_1 und δ_2 Å von D_2 gemessene Drehung in Grad von H die Feldstärke in Gauß, so wird[1])

$$\left.\begin{aligned} \varrho_{D_1} &= \frac{5{,}240.10^{25}}{H.l}\,\chi\cdot\frac{\dfrac{1}{\delta_2^2}-\dfrac{1}{(\delta_1+6)^2}}{\dfrac{1}{\delta_1^2\delta_2^2}-\dfrac{1}{(\delta_1+6)^2(\delta_2+6)^2}} \\ \varrho_{D_2} &= \frac{5{,}987.10^{25}}{H.l}\,\chi\,\frac{\dfrac{1}{\delta_1^2}-\dfrac{1}{(\delta_2+6)^2}}{\dfrac{1}{\delta_1^2\delta_2^2}-\dfrac{1}{(\delta_1+6)^2(\delta_2+6)^2}} \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Bei der Durchführung von Messungen an Absorptionslinien ist die Beachtung einiger Fehlerquellen wesentlich, die zwar bekannt, aber doch nicht immer hinreichend berücksichtigt worden sind. Zunächst ist, sobald es sich um Messung des Intensitätsverlaufs handelt, ausreichendes Auflösungsvermögen des Spektrographen und Fehlen von Streulicht notwendig. Das einzige zuverlässige Kriterium für genügend hohe Auflösung dürfte das von P. P. Koch[2]) benutzte sein. Da indessen gerade bei Absorptionsmessungen in den seltensten Fällen so hohe Werte des Auflösungsvermögens verwendbar sein dürften, daß eine Unveränderlichkeit des Intensitätsverlaufs mit variierter Auflösung festzustellen ist, erscheint es zweckmäßig, soweit möglich, die Messung der Gesamtabsorption heranzuziehen, die vom Auflösungsvermögen nicht beeinflußt wird (vgl. S. 850). Die Anbringung der Spaltkorrektion nach Rayleigh[3]) wird nur dann eine Verbesserung bedeuten, wenn wirklich die Breite des Spaltes die Auflösung herabsetzt. Sobald dagegen bei hinreichend schmalem Spalt das volle Auflösungsvermögen des Spektralapparates erreicht ist, kommt es nur auf die Form des vom Spalt entworfenen Beugungsbildes an. Ein

[1]) R. Minkowski, ebenda **66**, 206, 1921.
[2]) P. P. Koch, Ann. der Phys. **42**, 1, 1913.
[3]) Rayleigh, Scient. Papers. **1**, 135.

einfaches Verfahren, um in diesem Falle aus der beobachteten Intensitätsverteilung die wahre herzuleiten, ist nicht bekannt; die Korrektur muß in diesem Falle mit dem von Debye angegebenen Verfahren[1]) durchgeführt werden. Das Fehlen von Streulicht wird am sichersten bewiesen, wenn in der Mitte einer Absorptionslinie die Intensität auf Null herabgeht. Eine weitere Fehlerquelle, die deshalb besonders gefährlich ist, weil ihre Wirkung im allgemeinen nicht mit Sicherheit zu beurteilen ist, ist der Einfluß der anomalen Dispersion. Er ist mit Sicherheit zu vermeiden, wenn homogene Schichten des absorbierenden Mediums in Absorptionsgefäßen mit ebenen und parallelen Endflächen benutzt werden, und spielt keine Rolle, wenn der Brechungsexponent des Mediums nicht merklich von 1 verschieden ist.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Die gerade Wolframspirale W einer zur Erzielung ausreichender Helligkeit stark überlasteten Glühlampe

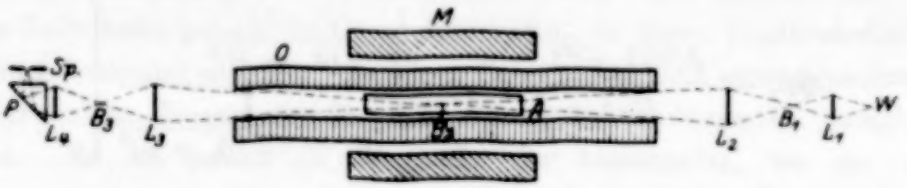


Fig. 1.

wird durch die Linse L_1 in doppelter Brennweite nach B_1 abgebildet; bei den Aufnahmen zur Messung der Drehung werden an Stelle der Linse L_1 zwei Linsen mit annähernd der halben Brennweite gesetzt, zwischen denen sich im parallelen Strahlengang ein Nicolsches Prisma befindet. Das Telesystem L_3 erzeugt ein Bild B_3 in der Mitte des Absorptionsrohres A, das Telesystem L_3 ein weiteres Bild B_3, schließlich die Linse L_4 über das total reflektierende Prisma P ein Bild auf dem Spalt des Spektralapparates; zur Drehungsmessung wird L_4 ebenso wie L_1 durch zwei Linsen mit zwischengeschaltetem Nicol ersetzt. Das Absorptionsrohr befindet sich in einem elektrischen Widerstandsofen O, der in der Achse einer großen Spule M liegt, die zur Erzeugung des Magnetfeldes bei den Drehungsmessungen dient.

Das benutzte Rowlandsche Gitter von 6,5 m Krümmungsradius wurde in der sehr hellen rechten zweiten Ordnung benutzt, die keine Geister mit merklicher Intensität aufweist. Nach Abblendung einiger schlechter Randpartien beträgt das theoretische Auflösungsvermögen etwa 120000. Dieses Auflösungsvermögen wird auch praktisch erreicht,

[1]) s. P. P. Koch, l. c., S. 24.

wie durch Aufnahmen des Zeemaneffektes an einigen Neonlinien festgestellt wurde. Das Gitter wurde aus räumlichen Gründen in einer Autokollimationsaufstellung benutzt; Gitter, Spalt und Plattenträger sowie ein aus Holzkästen zusammengesetzter Lichtschutz sind auf Konsolen an der einen Wand des Zimmers aufgestellt. Diese Aufstellung hat sich durchaus bewährt; bei den benutzten Belichtungszeiten bis zu etwa einer Stunde war ein Einfluß der recht beträchtlichen Temperatursteigerung im Zimmer nicht merklich.

Als Absorptionsgefäße wurden Rohre aus Jenaer Glas 59^{III} von 1 m Länge und 3 cm Durchmesser benutzt, auf deren Enden ebene Abschlußplatten aus Glas 802 aufgeschmolzen waren; die Abschlußplatten erwiesen sich merklich widerstandsfähiger als die Rohre gegenüber Natriumdampf. Das Natrium wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen im Vakuum von Gasen und Kohlenwasserstoffen befreit und durch Destillation bei niedriger Temperatur in das außerhalb des Ofens befindliche Absorptionsrohr hineindestilliert. Das Rohr wurde dann durch einen Hahn abgeschlossen, abgeschnitten, in den Ofen eingeführt und wieder mit der Diffusionspumpe verbunden. Um das Herausdestillieren des Natriums zu verhindern, konnte das Absorptionsrohr durch einen die Verbindung zur Pumpe und zum Mc Leod innerhalb des Ofens absperrenden, von außen her zu bewegenden ungefetteten Schliff abgeschlossen oder zur Druckmessung und Evakuierung mit der Pumpleitung verbunden werden. Auf diese Weise war es einerseits möglich, den Druck der Restgase stets zu kontrollieren und stets unterhalb 10^{-5} mm zu halten: Quecksilberdampf wurde durch Ausfrieren mit flüssiger Luft ferngehalten. Anderseits konnte so während der Aufnahme das Rohr abgeschlossen sein, so daß durch Herausdestillieren des Natriums der Druck nicht herabgesetzt werden konnte und der volle Sättigungsdruck vorhanden war. Mit der Aufnahme wurde erst begonnen, wenn die Gasabgabe so gering war, daß während der Expositionszeit keine Drucksteigerung über 10^{-5} mm eintrat; im allgemeinen war das nach der mehrere Stunden dauernden Anheizperiode des Ofens bereits der Fall. Der Ofen bestand aus einem Aluminiumrohr von 2,20 m Länge, 5 cm innerem Durchmesser und 5 mm Wandstärke, das zunächst mit einer dünnen Lage Asbest und dann mit einem Widerstandsband bewickelt war. An den Enden waren gesonderte Heizwicklungen zur Erzielung gleichmäßiger Temperatur angebracht. Das Ganze befand sich in einer Kieselgurpackung in einem Messingrohr von 10 cm Durchmesser. Auf dem benutzten mittleren Stück von 1 m Länge war die

Temperatur auf 0,1° konstant; die höchste Temperatur herrschte an den Enden des Absorptionsrohres. Die Temperatur wurde mit einem an den Siedepunkten von Wasser, Naphthalin (218,0° C), Benzophenon (305,9° C) und Schwefel (444,5° C) geeichten Silberkonstantanthermoelement gemessen.

Die Spule zur Erzeugung des Magnetfeldes besteht aus vier ineinandergeschobenen Messingrohren, die mit Kupferband von $3 \times 1\,mm^2$ Querschnitt bewickelt sind; nach dem Wickeln wurde die Umspinnung des Kupferbandes mit Isolierlack getränkt. Die innersten Rohre tragen je zwei Wicklungslagen, das äußerste deren vier, so daß im ganzen zehn Lagen vorhanden sind. Die Länge der Rohre beträgt 110 cm, ihre Außendurchmesser 14,2, 15,7, 17,2, 19,4 cm, die Länge der Wicklung 108 cm. Die Dimensionen der Messingrohre sind so gewählt, daß zwischen der Wicklung und dem nach außen folgenden Messingrohr ein Zwischenraum bleibt, durch den zur Kühlung Luft hindurchgeblasen oder auch Öl hindurchgepumpt werden kann; auf den Enden der Rohre aufgelötete Messingringe schließen den Zwischenraum ab und sorgen dafür, daß die verschiedenen Rohre koaxial liegen und die Wicklung nicht abrutschen kann. Die Feldstärke in der Spule wurde durch Berechnung aus ihren Dimensionen und durch Messung der Drehung der Polarisationsebene in Wasser bestimmt. Die Länge der Wasserschicht betrug 98,0 cm. Für eine Stromstärke von 10 Amp. ergab sich aus der Rechnung das Produkt $H \cdot l = 35770 \pm 100$ Gauß . cm, aus der Drehungsmessung bei Zugrundelegung des Wertes 0,0131 für die Verdetsche Konstante von Wasser für Natriumlicht $H \cdot l = 35750 \pm 200$ Gauß . cm. Im Dauerbetrieb ohne Kühlung kann die Spule mit einer Stromstärke bis 8 Amp., mit Luftkühlung bis 11 Amp. belastet werden.

Die Auswertung der Aufnahmen, zu denen Ilford-Special-Rapid-Panchromatic-Platten benutzt wurden, erfolgte nach der Methode der photographischen Photometrie mit Hilfe des Koch-Goosschen Registrierphotometers[1]). Die zur Übertragung der Registrierkurven in Intensitätskurven erforderlichen Schwärzungsmarken wurden durch vier unmittelbar vor der Platte zu beiden Seiten der *D*-Linien angebrachte Rauchglasplättchen hergestellt, deren Durchlässigkeit mit einem König-Martensschen Spektralphotometer bestimmt wurde. Die Rauchglasplättchen sind aus einer dicken Rauchglasplatte durch Abschleifen auf verschiedene Dicke hergestellt, so daß die an verschieden dicken Platten gemessenen

[1]) F. Goos, ZS. f. Instr. **41**, 313, 1921.

Durchlässigkeiten mit Hilfe der Beziehung $i = e^{-\alpha d}$ gegenseitig kontrolliert und ausgeglichen werden konnten; die Dicken wurden dazu mit einem Präzisionsschraubenmikrometer auf etwa 0,1 Proz. genau bestimmt. Die Durchlässigkeit der vier verwendeten Plättchen betrug 21,9, 43,0, 63,7, 79,6 Proz.; diese Werte sind auf etwa 0,5 Proz. ihres Betrages richtig. Die Photometrierung der Absorptionsaufnahmen erfolgte mit der 46,6fachen Übersetzung des Photometers. Die erhaltenen Registrierkurven wurden zunächst auf Koordinatenpapier durchgezeichnet; dabei wurden die von dem Plattenkorn herrührenden Unregelmäßigkeiten ausgeglichen. Mit Hilfe der subjektiv gemessenen Ausschläge für die Intensitätsmarken wurden diese Kurven dann in Intensitätskurven umgezeichnet. Um die Unsicherheiten bei der Übertragung herabzusetzen und die dabei entstehenden Fehler festzustellen, wurden für die endgültigen Messungen zwei vollkommen voneinander unabhängige Auswertungen jeder Registrierkurve vorgenommen.

Da die Anwendung der prinzipiell besseren Methode der Savartschen Platte wegen der Benutzung einer astigmatischen Spektralanordnung nicht möglich war, erfolgte die Messung der Drehung der Polarisationsebene nach der Methode der gekreuzten Nicols[1]). Dabei treten, wenn der Polarisator um den Winkel $\frac{\pi}{2} - \alpha$ gegen den Analysator gedreht ist, im Spektrum abwechselnd dunkle bzw. helle Streifen an den Stellen auf, an denen die Polarisationsebene um den Winkel $\alpha + n\pi$ bzw. $\alpha + (n + \frac{1}{2})\pi$, $n = 0, 1, 2 \ldots$, gedreht ist. Die Aufnahmen wurden mit der 7,78fachen Übersetzung des Photometers registriert und die Abstände der Maxima und Minima in der Registrierkurve von der Mitte der Absorptionslinie mit Hilfe eines kleinen Zeissschen Meßmikroskops ausgemessen. Da der Anstieg der Intensität zu beiden Seiten eines Minimums verschieden steil ist, wird bei ungenügender Auflösung ein falscher und zwar zu großer Abstand gemessen, so daß ein zu großer Wert von ϱ erhalten wird. Dieser Fehler wird, wie eine Abschätzung zeigte, nur bei den beiden kleinsten Dampfdichten merklich.

Durch eine Reihe von Versuchen wurde zunächst der allgemeine Verlauf der Erscheinungen festgestellt. Es war zu erwarten, daß bei sehr kleinen Drucken das Auflösungsvermögen nicht mehr hinreichend zur Feststellung des wahren Intensitätsverlaufs war. In diesem Falle muß die beobachtete Intensitätsverteilung von der wahren in dem Sinne

[1]) H. Senftleben, Ann. d. Phys. **47**, 960, 1915.

abweichen, daß bei kleinen durchgelassenen Intensitäten die gemessene Intensität zu groß, bei großen zu klein wird; insbesondere wird in der Linienmitte nicht mehr die Intensität Null auftreten. Bei größeren Drucken muß dagegen die beobachtete Intensitätsverteilung immer besser mit der wahren übereinstimmen, und es muß insbesondere, wenn die Linienform die aus der Dispersionstheorie folgende ist, nach Formel (4) $\mu^2 . \ln i$ eine Konstante sein. Bei immer größeren Drucken war damit zu rechnen, daß die Linienform nicht mehr mit der aus der Dispersionstheorie abgeleiteten übereinstimmt, sobald die Druckverbreiterung neben der natürlichen Breite merklich wird. Die Beobachtungen entsprachen diesen Erwartungen durchaus. Fig. 2 zeigt den Intensitätsverlauf bei verschiedenen Drucken. Die ausgezogene Linie gibt den beobachteten Verlauf, während die gestrichelte den aus dem gemessenen Wert von ϱ und den Wert der natürlichen Breite für einen klassischen Oszillator

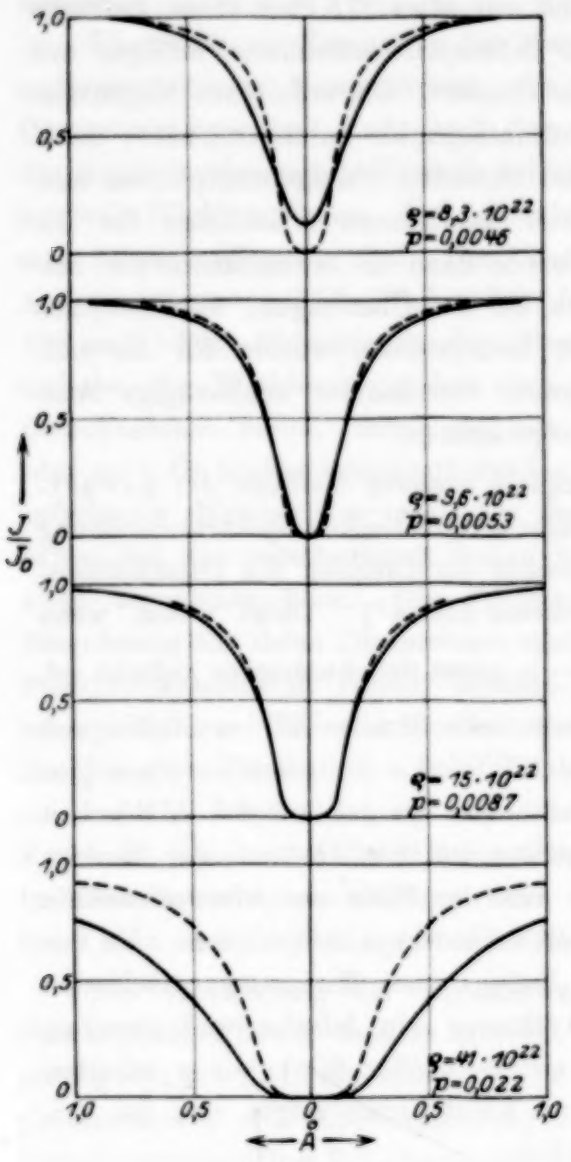


Fig. 2.

$$\nu' = \frac{8\pi^2 \varepsilon^2}{3mc\lambda^2} = 0{,}64 . 18^8 \text{ sec}^{-1}$$

berechnete Intensitätsverteilung darstellt. Kurve *a* ist nicht aufgelöst, in Kurve *b* stimmen beobachteter und berechneter Verlauf befriedigend überein, während bei Kurve *d* die beobachtete Linie breiter ist als die berechnete. In diesem Falle ergibt sich kein auch nur angenähert konstanter Wert für $\frac{4\mu^2 \ln i}{l}$, während dies etwa für die Kurve 2 *b* der Fall ist, wie Tabelle 1 zeigt. Das gleiche wie für 2 *b* gilt für die einer späteren Versuchsreihe

entnommene Kurve $2c$. Die Abweichungen bei $2b$ übersteigen in dem Gebiet, wo i etwa zwischen 0,7 und 0,9 liegt, vielleicht gerade die Meßgenauigkeit. Sie können noch auf das endliche Auflösungsvermögen zurückgeführt werden; die entsprechenden Abweichungen bei kleinen Intensitäten sind vorhanden, aber nicht sicher meßbar, weil bei diesen Aufnahmen die Belichtungszeit verhältnismäßig kurz und dem-

Tabelle 1. $-\frac{4c\mu^2}{l}\cdot\ln i\cdot 10^{-30}$.

$\frac{J}{J_0}$ \ ϱ	$9{,}6\cdot10^{22}$ (Fig. 2b)	$40{,}5\cdot10^{22}$ (Fig. 2d)
0,1	—	66
0,2	5,8	68
0,3	6,1	68
0,4	5,5	73
0,5	5,8	78
0,6	6,2	83
0,7	6,6	92
0,8	6,8	115
0,9	6,6	—

entsprechend die Photometereinstellung so gewählt waren, daß die Meßgenauigkeit in dem oberen Teil der Kurve am größten wurde. Bei $2c$ ist wohl eben merklich schon Druckverbreiterung vorhanden. Die Intensität in der Linienmitte geht in allen Fällen, in denen die Linie genügend aufgelöst ist, innerhalb der Meßgenauigkeit auf Null herab, so daß ein Fehler durch Streulicht nicht merklich sein kann. Eine Unsymmetrie der Linien war in keinem Falle festzustellen.

Jedenfalls kann der Beweis als erbracht angesehen werden, daß bei hinreichend kleinen Drucken der Verlauf der Absorption der aus der Dispersionstheorie folgende ist und die Halbweite der D-Linien dann mit der für einen klassischen Oszillator aus der Strahlungsdämpfung folgenden nahe übereinstimmt. Bei Drucken von über etwa 10^{-2} mm wird eine Druckverbreiterung merklich; die Absorption nimmt dann langsamer nach außen hin ab, als aus der Dispersionstheorie folgt.

Das Auftreten eines Druckeffekts bei einem Druck von etwa 10^{-2} mm hat zur Folge, daß der Druckbereich, in dem es möglich ist, $\varrho\,\nu'$ aus der Intensitätsverteilung zu bestimmen, nur sehr klein ist; gleichzeitig wird, da auch bei den dafür in Betracht kommenden Fällen das endliche Auflösungsvermögen eben merklich wird, die Bestimmung mit einem Fehler behaftet. Von der Anbringung einer Korrektur für

das endliche Auflösungsvermögen wurde aus den oben angeführten Gründen abgesehen, da die Messung der Gesamtabsorption zur Ausschaltung des Fehlers geeigneter schien, und zu erwarten war, daß sie auch in den Fällen zu brauchbaren Resultaten führen würde, bei denen infolge mangelnder Auflösung die beobachtete Linienform von der wahren erheblich abweicht und infolgedessen die Korrektionen überhaupt nicht mehr durchführbar sind. Um nachzuprüfen, ob die Gesamtabsorption sich wirklich unabhängig von der Auflösung ergibt, wurden unter im übrigen gleichen Bedingungen drei Aufnahmen mit variierter Spaltbreite gemacht. Aus den erhaltenen Intensitätskurven (siehe Fig. 3) wurden

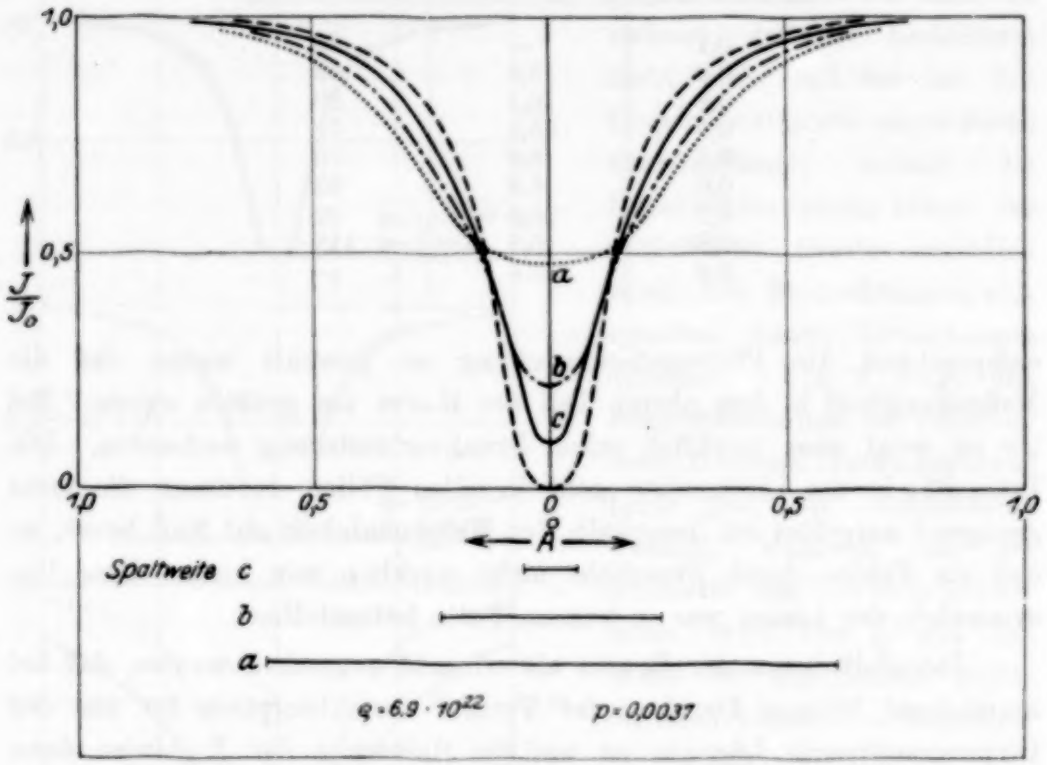


Fig. 3.

mit einem Polarplanimeter die oberhalb der Kurven gelegenen Flächen ausgemessen. Es ergab sich in willkürlichen Einheiten aus Kurve *a* 37,2; *b* 35,9; *c* 37,5. Diese Werte stimmen innerhalb der zu erwartenden Grenzen überein, so daß die Messung der Gesamtabsorption auch praktisch zur Ausschaltung des Einflusses der ungenügenden Auflösung geeignet erscheint.

Um zu einer möglichst genauen quantitativen Bestimmung der natürlichen Breite zu gelangen, wurde nun eine Reihe von Aufnahmen gemacht, bei denen der Wert von $\varrho\, \nu'$ aus der Gesamtabsorption be-

stimmt wurde. Die erhaltenen Werte von $\varrho\,\nu'$, ϱ_{D_1}, ϱ_{D_2}, $\frac{\varrho_2}{\varrho_1}$ sind in der Tabelle 2 zusammengestellt, in der außerdem die absolute Temperatur und der Dampfdruck in Millimeter eingetragen ist, der sich nach

Tabelle 2.

T	p	$\varrho\,\nu' \cdot 10^{-30}$		$\varrho \cdot 10^{-22}$		$\frac{\varrho\,D_2}{\varrho\,D_1}$	$\overline{\varrho_1} \cdot 10^{-22}$	$\varrho_1' \cdot 10^{-22}$	$\nu' \cdot 10^{-8}$	
		D_1	D_2	D_1	D_2				D_1	D_2
498,7	0,00067	7,71	14,6	1,43	2,54	1,78	1,18	1,33	0,58	0,55
517,6	0,0014	14,2	29,4	2,61	5,42	2,07	2,81	2,68	0,53	0,55
529,9	0,0024	28,7	52,8	4,57	9,30	2,03	4,77	4,63	0,62	0,57
539,0	0,0037	43,2	83,8	7,02	13,5	1,93	6,95	6,86	0,63	0,61
540,0	0,0040	47,4	97,6	7,20	15,0	2,08	7,24	7,40	0,64	0,66
548,6	0,0060	68,3	136,6	10,9	22,1	2,02	10,9	11,0	0,62	0,62
560,5	0,0087	97,7	195	16,1	31,3	1,88	16,1	15,5	0,63	0,63
573,0	0,014	193	371	25,6	50,7	1,98	25,5	25,4	0,76	0,73

der aus früheren Messungen von ϱ und Dampfdruckmessungen abgeleiteten Formel [1])

$$\log p\, T^{1{,}178} = -\frac{25950}{4{,}571\, T} + 11{,}306$$

ergibt. Weiter sind die Werte $\overline{\varrho_1}\left(= \frac{\overline{\varrho_2}}{2}\right)$ eingetragen, die aus den früheren Messungen hervorgehen. Die Übereinstimmung der neuen Messungen mit den älteren ist durchaus befriedigend, bis auf die Werte bei den beiden tiefsten Temperaturen, bei denen sich der Fehler der ungenügenden Auflösung bemerkbar macht (siehe S. 847). Das Verhältnis $\frac{\varrho_2}{\varrho_1}$ ist innerhalb der Meßgenauigkeit wieder gleich 2. Es ergibt sich also eine volle Bestätigung der früheren Messungen. Zur Berechnung von ν' wurden die gemessenen Werte von ϱ_1 und ϱ_2 unter Annahme des Wertes 2 für $\frac{\varrho_2}{\varrho_1}$ ausgeglichen; die so erhaltenen Werte sind als $\varrho_1'\left(= \frac{\varrho_2'}{2}\right)$ eingetragen. Mit diesen Werten wurden die in der Tabelle aufgeführten Werte von ν' berechnet. Es ergibt sich, daß für beide D-Linien der Wert von ν' gleich ist. Dieser Wert ist von einem Druck von 0,0087 mm ab nach unten vom Druck unabhängig, so daß der aus diesen Messungen erhaltene Wert von ν' als der Wert der natürlichen Halbweite angenommen werden darf. Der Wert bei 573° ist von der Mittelbildung auszuschließen, da hier schon die Druckverbreiterung

[1]) R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

merklich ist. Als Mittel aus den sämtlichen verbleibenden Werten ergibt sich

$$\nu'_{D_1} = 0{,}61 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}, \quad \nu'_{D_2} = 0{,}62 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Schaltet man die Werte bei 518° und 499° aus, die sich infolge der fehlerhaften ϱ-Werte zu klein ergeben, so wird

$$\nu'_{D_1} = 0{,}63 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}, \quad \nu'_{D_2} = 0{,}62 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Da in dem Bereich, in dem die durchgelassene Intensität von Null verschieden ist, μ stets größer als $2{,}7 \cdot 10^{10}$ ist, ferner b stets größer als $6{,}3 \cdot 10^9$, ist die Vernachlässigung von $\frac{\nu'^2}{4}$ gegenüber μ in Formel (1) erlaubt. Ferner berechnet sich mit dem maximalen Wert von $\varrho = 5 \cdot 10^{23}$ und dem kleinsten Wert von $\mu = 2{,}7 \cdot 10^{10}$ der Brechungsindex nach der Formel [1])

$$n = 1 - \frac{\varrho\,\mu}{\nu_0 (4\,\mu^2 + \nu'^2)}$$

zu 1,001; der wirklich vorhandene Wert muß stets kleiner sein, so daß n in Formel (1) mit ausreichender Genauigkeit gleich 1 gesetzt werden durfte.

Von systematischen Fehlerquellen wäre noch denkbar ein Einfluß des Druckes der Restgase. Dieser kann jedoch aus Messungen von Füchtbauer und Schell [2]) abgeschätzt werden, die für die D-Linien bei einem Stickstoffdruck von 1733 mm einen Wert von $1{,}73 \cdot 10^{11}$ für ν' fanden; ν' ist nach diesen Messungen proportional dem Druck des Fremdgases. Dieser war hier sicher kleiner als 10^{-5} mm, so daß nach den genannten Messungen der durch den Druck der Restgase bedingte Wert von ν' etwa 10^3 wäre. Selbst wenn bei kleinen Restgasdrucken die Abnahme der Halbweite mit dem Druck langsamer erfolgen würde, als bei der Extrapolation angenommen ist, ist eine Verfälschung des Resultats durch den Druck der Restgase danach ausgeschlossen.

Der maximale Fehler bei der Messung von ϱ ergibt sich aus den Fehlern von $H.l$ ($\pm$ 0,5 Proz.), δ ($\pm$ 2 Proz.), χ ($\pm$ 0,5 Proz.) zu $\pm$ 5 Proz. Etwa innerhalb dieser Genauigkeit stimmen die gemessenen Werte von ϱ auch mit den aus den früheren Messungen berechneten überein. Die zur Berechnung von ν' benutzten Mittelwerte sind also maximal mit einem Fehler von $\pm$ 2,5 Proz. behaftet. Die Werte von $\varrho\,\nu'$ erhalten ihren Fehler im wesentlichen dadurch, daß zur Flächenmessung die Kenntnis

[1]) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, S. 112.
[2]) Füchtbauer und Schell, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 974, 1913.

des Intensitätsverlaufs von der Linienmitte so weit nach außen erforderlich ist, bis i merklich gleich 1 ist; gerade in diesem oberen Teil der Kurve ist die Messgenauigkeit verhältnismäßig gering und die Zeichnung nicht ganz frei von Willkür; aus diesem Grunde wurde, wie bereits auf S. 847 erwähnt, jede Aufnahme zweimal unabhängig voneinander ausgewertet. Es ergab sich dabei, daß die Abweichungen der Einzelwerte voneinander maximal etwa 8 Proz. betragen. Der Fehler des Mittelwerts aus zwei Auswertungen kann demnach auf etwa ± 2 Proz. geschätzt werden. Der Fehler von ν' wird also $\pm 4{,}5$ Proz. Innerhalb dieser Genauigkeit stimmen die Werte von ν' an beiden D-Linien mit dem Werte $0{,}64 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ überein, der sich für einen klassischen Oszillator aus der Strahlungsdämpfung ergibt.

Im Falle der D-Linien entspricht dieses Resultat den theoretischen Erwartungen, wenn man nach Stern und Volmer[1]) die reziproke Abklingungszeit des Ersatzoszillators mit der Übergangswahrscheinlichkeit aus dem angeregten Zustand (k) in den Normalzustand (i) gleichsetzt. Die reziproke Abklingungszeit des Oszillators ist gleich der Halbweite ν'. Andererseits ist die Übergangswahrscheinlichkeit[2])

$$a_{ki} = f \cdot \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{3}{\tau},$$

wobei g_i bzw. g_k die statistischen Gewichte der Zustände i bzw. k und

$$\tau = \frac{3\,m\,c^3}{8\,\pi^2\,e^2\,\nu_{ik}}$$

die Abklingungszeit eines klassischen Oszillators der Schwingungszahl ν_{ik} bedeuten. Nun ergibt sich mit den aus der Magnetorotation bestimmten Werten von ϱ und den aus Dampfdruckmessungen hergeleiteten Werten von N nach den vorliegenden Messungen in Übereinstimmung mit den früheren[3]), daß

$$f_1 = \frac{\varrho_1\,m}{4\,\pi\,\varepsilon^2 \cdot N} = \frac{1}{3}$$

für D_1 und

$$f_2 = \frac{2}{3}$$

für D_2 ist, mit einer Genauigkeit von etwa 2 Proz. Dies Resultat war früher bei Zugrundelegung der Dampfdruckmessungen von Haber und

[1]) Stern und Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

[2]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.

[3]) R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921; R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

Zisch[1]) erhalten worden, die in einem etwas höheren Druckbereich durchgeführt waren, als die optischen Messungen, so daß eine, wenn auch geringe, Extrapolation mit Hilfe der Dampfdruckformeln zur Herleitung des Resultats erforderlich war. Inzwischen sind Dampfdruckmessungen in dem hier benutzten Druckbereich von Rodebush und Devries[2]) veröffentlicht worden, die mit der gleichen Genauigkeit zu dem obigen Resultat führen, das also nunmehr von jeder Extrapolation frei ist. Auf Grund der von Reiche und Thomas[3]) und Kuhn[4]) abgeleiteten Beziehung, nach der die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aller Linien einer Alkalihauptserie gleich 1 ist, ist zu erwarten, daß die wahren Werte von f kleiner als die angegebenen sind. Unter Berücksichtigung der zu 1 Proz. angegebenen Genauigkeit der Dampfdruckmessungen und des Fehlers von 2 Proz. der optischen Messungen könnte $f_1 + f_2$ minimal den Wert 0,97 erreichen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß in Natriumdampf stets mehratomige Moleküle vorhanden sind, wie durch das Auftreten eines Bandenspektrums in der Umgebung der D-Linien bewiesen wird, das bei den vorliegenden Messungen infolge der benutzten großen Schichtlänge schon etwa bei 320° C zu beobachten ist. Diese Banden gehören vermutlich dem Na_2-Molekül an[5]); wie groß der Prozentsatz dieser Moleküle im gesättigten Dampf ist, ist nicht bekannt. Wäre der Prozentsatz merklich, so wäre für die Anzahl N der Atome im Kubikzentimeter ein kleinerer Wert als der hier benutzte einzusetzen, so daß die Werte von f größer würden. Jedenfalls ist nicht anzunehmen, daß $f_1 + f_2$ stärker als um wenige Prozent von 1 abweicht; die Schätzung von Kuhn, der einen Wert von 0,8 annimmt, ist mit den vorliegenden Messungen unvereinbar. Wir rechnen im folgenden $f_1 = \frac{1}{3}$ und $f_2 = \frac{2}{3}$. Dann wird mit den aus den Zeemaneffekten folgenden Werten $g_i = 1$, $g_k = 1$ für D_1 und $g_k = 2$ für D_2 nach (7) für beide D-Linien

$$a_{ki} = \frac{1}{\tau} = 0{,}64 \cdot 10^8 \,\mathrm{sec}^{-1}$$

in Übereinstimmung mit den vorliegenden Messungen. Nimmt man dagegen mit Slater[6]) an, daß die Ersatzoszillatoren nicht eine ge-

---

[1]) Haber und Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922.
[2]) Rodebush und Devries, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2488, 1925.
[3]) Reiche und Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925.
[4]) Kuhn, ebenda **33**, 408, 1925.
[5]) Smith, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 400, 1924.
[6]) Slater, Phys. Rev. **25**, 395, 1925.

dämpfte Welle aussenden, deren Amplitude in der Zeit τ auf den e-ten Teil absinkt, sondern während der Zeit τ eine ungedämpfte Welle ausstrahlen, so ergibt sich für a_{ki} der doppelte Wert, im Widerspruch mit dem Ergebnis der Messungen. Setzt man den Zusammenhang zwischen Übergangswahrscheinlichkeit und Linienbreite voraus, so ergeben die Messungen eine Bestimmung von $\frac{g_k}{g_i}$; die dafür erhaltenen Werte stehen dann in Übereinstimmung mit den aus den Zeemaneffekten bestimmten.

Über die Druckverbreiterung, deren nähere Untersuchung in Angriff genommen ist, lassen die bisher vorliegenden Messungen nur zwei Aussagen mehr qualitativen Charakters zu, daß nämlich die Verbreiterung der D-Linien durch den eigenen Druck des Natriumdampfes bei einem Druck von etwa 10^{-2} mm merklich zu werden beginnt, und daß der Verlauf der Absorption nicht der aus der Dispersionstheorie für Stoßdämpfung sich ergebende ist. Die geänderte Linienform verhindert eine Bestimmung der wahren Halbweite. Die Größenordnung des Druckes, bei dem die Druckverbreiterung merklich wird, weist darauf hin, daß der beobachtete Druckeffekt auf eine besonders starke gegenseitige Beeinflussung gleichartiger Atome zurückzuführen ist. Ein derartiger Effekt ist von L. Mensing[1]) auf quantentheoretischer Grundlage und von Holtsmark[2]) auf Grund klassischer Überlegungen, wie sie zuerst wohl von Galitzin[3]) herangezogen worden sind, vermutet worden. Nach den Messungen von Füchtbauer und Schell[4]) wäre eine neben der natürlichen Breite merkliche Druckverbreiterung etwa von einem Druck von 10^{-1} mm an aufwärts zu erwarten, wenn ein Natriumatom etwa ebenso wie ein N_2-Molekül auf ein anderes Natriumatom einwirken würde. Ob wirklich auf eine etwa 10 bis 20 mal so starke Störung durch gleichartige Atome geschlossen werden darf, kann erst entschieden werden durch Vergleich mit der Verbreiterung durch fremde Gase bei kleinen Drucken, da die Extrapolation der Messungen bei hohen Drucken nicht geeignet erscheint, ein beweiskräftiges Resultat zu ergeben. Die beobachtete Linienform stimmt jedenfalls nicht mit der von Mensing überein. Harrison und Slater[5]) sowie Trumpy[6]) glauben durch Messungen

---

[1]) L. Mensing, ZS. f. Phys. **34**, 611, 1925.
[2]) Holtsmark, ebenda **34**, 722, 1925.
[3]) Galitzin, Wied. Ann. **56**, 78, 1895.
[4]) Füchtbauer und Schell, loc. cit.
[5]) Harrison, Phys. Rev. **25**, 768, 1925; Slater, ebenda **25**, 763, 1925; Harrison und Slater, ebenda **26**, 176, 1925.
[6]) Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925.

an den höheren Hauptserienlinien von Natrium die Existenz eines solchen Kopplungseffektes festgestellt zu haben. Die Resultate dieser Arbeiten scheinen jedoch, wie im folgenden gezeigt werden soll, nicht einwandfrei zu sein. Dagegen bringen die Untersuchungen von Schütz[1]) an Quecksilberdampf und die von J. Franck[2]) kürzlich mitgeteilten Messungen von Datta einen Nachweis für die stärkere Wirkung eigener Atome. Der Druck, bei dem die Störungen durch gleichartige Atome merklich werden, ist bei Schütz etwa 50 mal so groß wie der zur gleichen Wirkung erforderliche Fremdgasdruck. Das ist etwa die gleiche Größenordnung wie die hier vermutete, es erscheint jedoch nicht unmöglich, daß die Druckverbreiterung am Rande der Linie erst bei größeren Drucken beobachtbar wird, als der Einfluß des Druckes auf die Polarisation der Resonanzfluorescenz. Ob etwa in der Linienmitte die Druckverbreiterung schon bei kleineren Drucken auftritt, dürfte schwer zu entscheiden sein, da hier der Dopplereffekt alle andern Effekte überdeckt, solange sie klein sind.

Die Ergebnisse der Arbeiten von Harrison und Slater sind mit den hier vorliegenden nicht in Einklang zu bringen. Wie weit das gleiche für die Untersuchung von Trumpy gilt, ist nicht festzustellen, weil dort keine Absolutwerte angegeben sind und die Angaben über die experimentellen Bedingungen fehlen. Die von Harrison und Slater abgeleiteten Absolutwerte der Übergangswahrscheinlichkeit sind zu klein. Eine Extrapolation ihrer Messungen, die bei der Linie 3303 Å ($1s - 3p$) beginnen, auf die D-Linien ergibt einen zwanzigmal zu kleinen Wert der Übergangswahrscheinlichkeit. Zur Erklärung wird angenommen, daß im Natriumdampf bei etwa 600° C rund fünfzigmal so viel Na_2-Moleküle als Natriumatome vorhanden seien. Diese Annahme wird mit der Intensität des dem Na_2 zugeschriebenen Bandenspektrums begründet; es wird auch auf die Abweichung des Wertes der chemischen Konstante[3]) des Natriums von dem theoretischen Werte hingewiesen. Demgegenüber sei bemerkt, daß ein so hoher Prozentsatz von Na_2-Molekülen mit dem von Robitzsch[4]) erhaltenen Wert von $\frac{c_p}{c_v} = 1{,}68$ in keiner Weise in Einklang zu bringen ist. Da bei den Messungen ein Wasserstoffdruck von 30 mm vorhanden war, um das Herausdestillieren des Natriums

[1]) Schütz, ebenda **35**, 243, 1925.
[2]) J. Franck, Naturw. **14**, 211, 1926.
[3]) Ladenburg und Minkowsky, ebenda **8**, 137, 1922.
[4]) Robitzsch, Ann. d. Phys. **38**, 1027, 1912.

aus dem heißen Teil des Absorptionsrohres herabzusetzen, könnte das beobachtete Bandenspektrum mindestens zum Teil NaH-Molekülen zugeschrieben werden, von denen vermutlich das im ungereinigen Natrium sehr starke Bandenspektrum im Grün herrührt. Die Abweichung der chemischen Konstante vom theoretischen Werte schließlich dürfte eher auf die Verschiedenheit der statistischen Gewichte im festen Natrium und im Dampf[1]) zurückzuführen sein. Die Abnahme der Übergangswahrscheinlichkeit mit der Gliednummer ergibt sich bei Harrison und Slater langsamer als bei Trumpy, ebenso die Abnahme der Halbweite mit der Gliednummer. Die angegebenen Absolutwerte der Halbweite sind mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nur vereinbar, wenn man annimmt, daß die Halbweite für die D-Linien wieder erheblich kleiner ist als für 3303; würde der für diese Linie angegebene Wert $\nu' = 1{,}5 \cdot 10^{13}$ bei maximal 30 mm Druck auch für die D-Linien gelten, so würde, da nach Harrison und Slater sowie nach Trumpy die Halbweite mit $\sqrt{N}$, d. h. mit $\sqrt{pT}$ variiert, bei einem Druck von 0,0087 mm und 562° abs. $\nu' = 3 \cdot 10^{11}$ sein, d. h. 500 mal so groß als der Wert $0{,}6 \cdot 10^{8}$, der sich hier ergibt. In Wirklichkeit wird die Abweichung noch größer, wenn man berücksichtigt, daß gerade nach diesen Messungen die D-Linien breiter sein müssen als die Linie 3303. Eine sichere Aufklärung dieser Diskrepanz kann nicht gegeben werden. Da einerseits keine Fehlerquelle imstande sein dürfte, eine zu kleine Breite einer Absorptionslinie vorzutäuschen, außerdem die experimentellen Bedingungen in der vorliegenden Arbeit wesentlich einwandfreier sind als in den Arbeiten von Harrison und Slater, muß angenommen werden, daß die Resultate dieser Autoren von starken Fehlerquellen beeinflußt sind, wenn man nicht annehmen will, daß die D-Linien sich prinzipiell anders verhalten als alle anderen Linien der Hauptserie. Zunächst ist die Bestimmung der Absolutwerte der Übergangswahrscheinlichkeit infolge der Benutzung eines in der Mitte heißen, an den Enden kalten Absorptionsrohres nur sehr unsicher; es ist möglich, daß schon dadurch und durch die Anwesenheit eines H_2-Druckes von 30 mm eine erhebliche Verfälschung der Resultate eintritt. Außerdem muß aber noch an die Mitwirkung anderer Fehlerquellen gedacht werden. Es ist ausgeschlossen, daß der benutzte Quarzspektrograph mit einer Dispersion von 19 Å/mm bei 3300 Å und 6,5 Å/mm bei 2500 Å ausreichendes Auflösungsvermögen besitzt, um Linien, die einen Bereich von etwa 1 Å und

[1]) Schottky, Phys. ZS. **22**, 1, 1921; **23**, 9, 1922.

darunter umfassen, ausreichend aufzulösen. Daß die Anbringung der Spaltkorrektion nach Rayleigh zur Korrektur nicht ausreicht, ist bereits früher (S. 843) erwähnt. Ferner erscheint es nicht einwandfrei, durch Multiplikation mit einem willkürlich gewählten Faktor den vom theoretischen abweichenden Intensitätsverlauf so zu verschieben, bis etwa der theoretische Verlauf erreicht ist. Die Resultate der vorliegenden Untersuchung zeigen vielmehr, daß die wahre Intensitätsverteilung nicht die aus der Dispersionstheorie folgende ist. Daß die beobachtete Intensitätsverteilung von der dispersionstheoretischen abweicht, dürfte hierauf, auf die ungenügende Auflösung und den Einfluß der anomalen Dispersion zurückzuführen sein. Ersichtlich ist die Wirkung der Fehlerquellen und der Anbringung des Korrektionsfaktors die, daß eine zu große Linienbreite und eine zu kleine Maximalabsorption erhalten wird. Dementsprechend werden die Werte der Halbweite zu groß und die der Übergangswahrscheinlichkeit zu klein. Dieses ist gerade der Sinn, in dem die Ergebnisse von Harrison und Slater von den hier vorliegenden abweichen. Leider lassen sich an den höheren Hauptserienlinien des Natriums Messungen nach der hier benutzten Methode mit homogenen Schichten nicht ausführen. Es ist dagegen möglich und beabsichtigt, diese Messungen auf Linien der Cäsiumhauptserie auszudehnen, bei denen keine prinzipiellen Unterschiede gegenüber den Natriumlinien bestehen dürften.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. P. P. Koch auch an dieser Stelle für die weitgehende Überlassung von Mitteln des Instituts herzlich zu danken.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut, 24. Januar 1926.

Die Anordnung der Atome in den tetragonalen Kristallen der einwertigen Quecksilberhalogenide Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2. Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg_2Cl_2.

Von **Egil Hylleraas** in Oslo.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1926.)

Die Kristallstrukturen der tetragonalen Quecksilbersalze Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2 und Hg_2J_2 sind bestimmt worden. Hg_2Cl_2 zeichnet sich durch seine starke Doppelbrechung aus. Diese ist aus der gefundenen Struktur unter gewissen Annahmen über Anzahl, Verteilung und Bindung der Resonanzelektronen berechnet.

Einleitung. Mercurochlorid oder Kalomel und das entsprechende Bromid und Jodid bilden kristallographisch eine Gruppe, die verschieden ist von den anderen einwertigen Halogensalzen. Sie gehören dem tetragonalen System an und zeigen nach Groth[1]) ditetragonal-bipyramidale Symmetrie. Sie sind stark in die Richtung der tetragonalen Achse gestreckt, das Achsenverhältnis c/a liegt bei 1,7.

Die einfache chemische Zusammensetzung und die hohe Symmetrie dieser Kristalle machen es von vornherein wahrscheinlich, daß man die Struktur eindeutig wird feststellen können, und es ist für die Kristallanalyse von größter Bedeutung, daß vor allem ebensolche Verbindungen untersucht werden.

Es ist auch aus anderen Gründen wünschenswert, die Atomanordnung in diesen Kristallen kennenzulernen. Quecksilberchlorür nimmt nämlich hinsichtlich der optischen Eigenschaften eine Sonderstellung ein. Es besitzt unter allen optisch einachsigen Kristallen die bisher größte bekannte positive Doppelbrechung. Die Hauptbrechungsindizes für den ordentlichen, bzw. für den außerordentlichen Strahl betragen etwa 2,0 und 2,6. Sie sind gemessen von Des Cloizeau[1]) für drei Spektrallinien, eine Li-, eine Na- und eine Tl-Linie, mit den Wellenlängen von ungefähr 6700, 5890 und 5350 Å.

Strukturbestimmung. Bei der Strukturbestimmung wurde die Debye-Scherrersche Methode angewandt. Die Kamera ist eine gewöhnliche Debye-Kamera, mit einem Radius ungefähr 3 cm. Der Strahlenkanal ist ziemlich lang und eng ausgebohrt, Durchmesser 1,5 mm, um ein möglichst scharfes und gleichgerichtetes Strahlenbündel auszuschneiden.

[1]) Groth, Chem. Kristallographie.

Das Pulver wurde in ein dünnwandiges Papierröhrchen vom Querschnitt 1 mm gebracht und auf ein Stäbchen in der Mitte des Deckels der Kamera befestigt. Durch Drehen des Deckels konnte dann die Zentrierung des Papierröhrchens kontrolliert werden. Die Kamera wurde mit Hilfe von Kochsalzaufnahmen justiert. Man berechnet die Reflexionswinkel in Graden durch folgende Formel:

$$\varphi = 4{,}922^0\,(l - \varepsilon). \tag{1}$$

Hier bedeutet l den Abstand in Zentimetern je zweier zusammengehöriger Reflexionslinien auf dem Filme. ε ist ein Korrektionsglied, das für kleine und mäßig große Winkel als konstant anzusehen ist. Bei den angewandten Papierröhren hat man $\varepsilon = 0{,}16$ bis $0{,}18$ cm zu setzen.

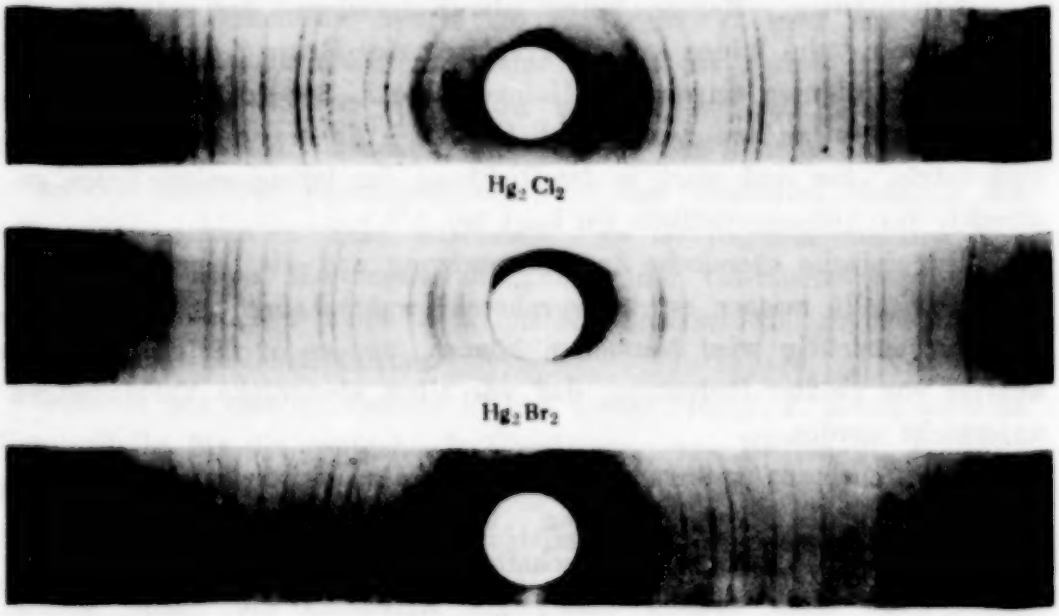


Fig. 1.

Als Strahlengeber diente ein Röntgenrohr vom Siegbahn-Haddingschen Typus mit Eisenantikathode. Nach Ausscheidung der K_β-Reflexionen wurde die Kristallstruktur durch Betrachtung der K_α-Reflexionen ermittelt. Die Wellenlänge der α_1-Linie ist nach Siegbahn[1]) 1,9323 Å. Die Reflexionen der α_1- und α_2-Linien fallen auf den Filmen zusammen. Die Maxima entsprechen dann einer etwas größeren Wellenlänge. Da die Kamera mit derselben Strahlung justiert ist, spielt die Genauigkeit der Wellenlänge keine Rolle. Die Berechnung der Gitter-

[1]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen.

dimensionen gründet sich direkt auf das Prototyp der Röntgenwellenlängen, die Gitterkonstante von NaCl $a = 5{,}628$ Å.

Die angewandten Präparate wurden durch Fällen aus einer Mercuronitratlösung hergestellt. Dabei schien das Jodid ein wenig unbeständiger zu sein als das Bromid und Chlorid. Es nahm auf der Oberfläche gegen Luft schnell eine dunkle Farbe an. Daher rührt wahrscheinlich die stärkere Grundschwärzung der Jodidaufnahmen.

Fig. 1 zeigt Aufnahmen von den drei Verbindungen. Man sieht sogleich, daß sie einander sehr gleich sind, und daß die Kristalle ziemlich genau dieselbe Struktur haben müssen.

Mit Hilfe der bekannten Achsenverhältnisse c/a von Hg_2Cl_2 und Hg_2J_2 gelang es bald, einige der ersten Linien zu identifizieren und die Kantenlängen grob zu berechnen. Die bekannte Dichte ϱ von Hg_2Cl_2 erlaubte dann die Anzahl der Atome in der Elementarzelle zu bestimmen. Man findet acht Hg-Atome und acht Halogenatome. Nachdem alle Linien identifiziert waren, wurden die Kantenlängen nach der Formel:

$$\frac{h_1^2 + h_2^2}{a^2} + \frac{h_3^2}{c^2} = \left(\frac{2 \sin \varphi}{\lambda}\right)^2 \qquad (2)$$

möglichst mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate genau berechnet, wobei nur ganz sichere Linien (keine Doppellinien) herangezogen wurden. Das Resultat ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

	a	c	c/a	c/a nach Groth [1])	ϱ	ϱ nach Groth [1])
Hg_2Cl_2	6,30 Å	10,88 Å	1,7262	1,7356	7,21	6,71—7,18
Hg_2Br_2	6,61	11,16	1,6881	—	7,60	
Hg_2J_2	6,95	11,57	1,6649	1,6726	7,74	

Wie man aus der Tabelle ersieht, kommen die Achsenverhältnisse c/a ein wenig kleiner heraus als die kristallographisch bestimmten. Da die Abweichungen größer als die zu erwartenden Fehler sind, ist möglicherweise daran zu denken, daß bei den äußerst kleinen Kristallkörnchen durch die Oberflächenenergie (Oberflächenspannungen) die Achsenverhältnisse etwas modifiziert werden.

Tabelle 2, 3 und 4 zeigen die Ausmessung der Reflexionswinkel und Identifizierung der Linien.

[1]) Groth, Chem. Kristallographie.

Tabelle 2. Hg_2Cl_2. $c/a = 1{,}7262$, $(a/c)^2 = 0{,}3356$.

φ	$\sin\varphi$	$1/d$	$(a/d)^2$	$h_1^2 + h_2^2 + (a/c)^2 h_3^2$	h_1, h_2, h_3
13,54	0,2341	0,2423	2,33	2,34	1.1.1
16,19	0,2788	0,3181 β	—	—	2.0.0 β
17,82	0,3060	0,3167	3,98	4,00	2.0.0
20,08	0,3433	0,3553	5,01	5,02	1.1.3
20,87	0,3563	0,3688	5,40	5,37	0.0.4
25,15	0,4250	0,4850 β	—	—	2.0.4 β
25,69	0,4335	0,4487	7,99	8,00	2.2.0
26,63	0,4482	0,5114 β	—	—	1.1.5 β
27,86	0,4689	0,4853	9,35	9,37	2.0.4
29,63	0,4944	0,5117	10,39	10,39	1.1.5
30,52	0,5078	0,5795 β	—	—	2.2.4 β
33,62	0,5537	0,5731	13,04	13,02	3.1.3
34,06	0,5601	0,5797	13,34	13,37	2.2.4
36,57	0,5958	0,6799 β	—	—	3.1.5 β
37,80	0,6129	0,6344	15,98	16,00	4.0.0
41,10	0,6574	0,6804	18,38	18,39	3.1.5
43,31	0,6860	0,7100	20,02	20,00	4.2.0
45,09	0,7082	0,7330	21,34	21,37	4.0.4
50,60	0,7727	0,7997	25,39	25,37	4.2.4
51,83	0,7862	0,8137	26,30	26,39	3.3.5
55,96	0,8287	0,8577	29,21	29,18	1.1.9
57,93	0,8474	0,9670 β	—	—	3.1.9 β
59,59	0,8656	0,8959	31,88	32,00	4.4.0
63,84	0,8976	0,9290	34,27	34,39	5.1.5
66,70	0,9185	0,9506	35,88	36,00	6.0.0
69,15	0,9345	0,9672	37,15	37,18	3.1.9

Wie man sofort aus den Tabellen ersieht, können alle Linien als Reflexionen von Flächen mit ungemischten Indizes erklärt werden. Es ist auch bemerkenswert, daß man Refexionen von beinahe allen diesen Flächen wiederfindet. Bei Hg_2Cl_2 z. B. fehlen in dem Intervall $0 < \varphi < 38^0$ nur die Linien (0.0.2) und (0.0.6). Die Linien (2.0.2) und (2.2.2) sind zweifelhaft, weil sie mit den Linien (0.0.4) bzw. (2.0.4) zusammenfallen. Es liegt dann kaum eine andere Möglichkeit vor, als daß die Kristalle aus lauter flächenzentrierten Atomgittern aufgebaut sind. Denn solche Kristalle geben ja, wie bekannt, nur Reflexionen von Flächen mit ungemischten Indizes. Die Möglichkeit, daß z. B. nur die Hg-Atome in flächenzentrierten Gittern angeordnet wären, und daß die Halogenatome eine weniger symmetrische Anordnung hätten, ist sogleich zu verwerfen. Denn man müßte dann auch andere Reflexionslinien wiederfinden: und zwar am deutlichsten bei dem Bromid und Jodid. Von solchen Linien gibt es indessen keine Spur. Die Annahme von flächenzentrierten Gittern ist also durchaus notwendig.

Tabelle 3. Hg_2Br_2. $c/a = 1{,}6881$, $(a/c)^2 = 0{,}3509$.

φ	$\sin\varphi$	$1/d$	$(a/d)^2$	$h_1^2 + h_2^2 + (a/c)^2 h_3^2$	h_1, h_2, h_3
12,94	0,2239	0,2317	2,34	2,35	1 . 1 . 1
15,36	0,2649	0,3032 β	—	—	2 . 0 . 0 β
16,98	0,2920	0,3022	3,99	4,00	2 . 0 . 0
18,36	0,3150	0,3594 β	—	—	0 . 0 . 4 β
20,28	0,3466	0,3587	5,62	5,61	0 . 0 . 4
22,00	0,3746	0,4274 β	—	—	2 . 2 . 0 β
24,36	0,4125	0,4269	7,96	8,00	2 . 2 . 0
26,92	0,4528	0,4686	9,59	9,61	2 . 0 . 4
28,01	0,4696	0,4860	10,32	10,35	3 . 1 . 1
28,70	0,4802	0,4970	10,79	10,77	1 . 1 . 5
29,29	0,4892	0,5582 β	—	—	2 . 2 . 4 β
31,99	0,5298	0,5483	13,13	13,16	3 . 1 . 3
32,63	0,5392	0,5581	13,61	13,61	2 . 2 . 4
34,95	0,5729	0,6538 β	—	—	1 . 1 . 5 β
35,78	0,5847	0,6052	16,00	16,00	4 . 0 . 0
39,28	0,6331	0,6553	18,76	18,77	1 . 1 . 5
40,85	0,6541	0,6770	20,02	20,00	4 . 2 . 0
42,87	0,6803	0,7041	21,66	21,61	4 . 0 . 4
47,69	0,7395	0,7654	25,59	25,61	4 . 2 . 4
48,78	0,7522	0,7785	26,48	26,46	2 . 0 . 8
53,80	0,8070	0,8352	30,48	30,42 30,46	1 . 1 . 9 2 . 2 . 8
55,37	0,8228	0,9389 β	—	—	3 . 1 . 9 β
55,86	0,8277	0,8567	32,06	32,00	4 . 4 . 0
59,70	0,8634	0,8936	34,88	34,77	5 . 1 . 5
61,43	0,8782	0,9089	36,08	36,00	6 . 0 . 0
63,79	0,8972	0,9286	37,66	37,61	4 . 4 . 4
65,22	0,9079	0,9397	38,57	38,42 38,46	3 . 1 . 9 4 . 0 . 8

Die Kristalle müssen also zwei flächenzentrierte Hg-Gitter und zwei flächenzentrierte Halogengitter enthalten, was 8 Hg-Atomen und 8 Halogenatomen entspricht.

Wie kann man nun diese Gitter unter Beibehaltung der ditetragonalbipyramidalen Symmetrie anordnen? Hier sind drei Fälle zu unterscheiden:

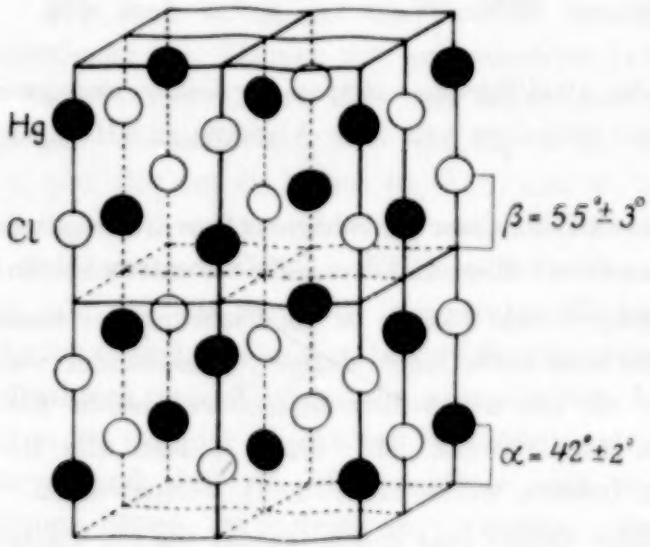
1. Zwei zusammengehörige Gitter können in der Richtung der einen Kante der Elementarzelle um eine halbe Kantenlänge gegeneinander verschoben sein. Dann bilden sie ein neues Elementargitter, dessen Elementarzelle ein Achtel von der früheren ist. Dann müßten alle Reflexionslinien mit ungeraden Indizes, wie z. B. (1 . 1 . 1), verschwinden.

2. Zwei zusammengehörige Gitter sind gegeneinander um ein Viertel der Diagonale der Elementarzelle verschoben und bilden ein diamantähnliches Gitter. Dann würden Reflexionslinien wie z. B. (2 . 0 . 0), (2 . 0 . 4) verschwinden, d. h. solche Linien, für welche die Summe der Indizes gleich $4n + 2$ ist.

Tabelle 4. Hg_2J_2. $c/a = 1{,}6649$, $(a/c)^2 = 0{,}3607$.

φ	$\sin\varphi$	$1/d$	$(a/d)^2$	$h_1^2 + h_2^2 + (a/c)^2 h_3^2$	h_1, h_2, h_3
16,19	0,2788	0,2886	4,02	4,00	2 . 0 . 0
19,54	0,3345	0,3462	5,80	5,77	0 . 0 . 4
23,23	0,3944	0,4082	8,04	8,00	2 . 2 . 0
25,84	0,4359	0,4512	9,82	9,77	2 . 0 . 4
26,73	0,4498	0,4655	10,45	10,36	3 . 1 . 1
27,51	0,4619	0,4781	11,02	11,02	1 . 1 . 5
31,21	0,5168	0,5349	13,80	13,77	2 . 2 . 4
33,91	0,5578	0,5773	16,07	16,00	4 . 0 . 0
36,28	0,5917	0,6752 β	—	—	4 . 0 . 4 β
37,41	0,6075	0,6288	19,07	19,02	3 . 1 . 5
38,49	0,6224	0,6442	20,02	20,00	4 . 2 . 0
40,51	0,6496	0,6723	21,80	21,77	4 . 0 . 4
44,94	0,7064	0,7311	25,78	25,77	4 . 2 . 4
46,37	0,7238	0,7491	27,06	27,09	2 . 0 . 8
50,89	0,7759	0,8031	31,13	31,09 31,22	2 . 2 . 8 1 . 1 . 9
52,12	0,7893	0,8169	32,17	32,00	4 . 4 . 0
55,37	0,8228	0,8516	34,97	35,02	5 . 1 . 5
56,65	0,8353	0,8645	36,04	36,00	6 . 0 . 0
60,39	0,8694	0,3998	39,05	39,09 39,22	4 . 0 . 8 3 . 1 . 9

3. Die Gitter sind gegeneinander in der Richtung der tetragonalen Achse, unter Beibehaltung der bipyramidalen Symmetrie, verschoben. Bei dieser Anordnung werden keine der beobachteten Reflexionslinien identisch verschwinden, wohl aber werden die Intensitäten der Linien von der Größe der Verschiebungen stark abhängen. Dies stimmt ja sehr gut mit dem Intensitätsverlauf der Linien überein. Denn dieser zeigt deutlich, daß die Lage der Atome durch Parameterangaben festgelegt werden muß.



Hg_2Cl_2-Gitter

Fig. 2.

Die Fälle 1 und 2 sind also zu verwerfen, und der Fall 3 ist als die einzige Möglichkeit anzunehmen. Fig. 2 zeigt diese Anordnung.

Man beschreibt das Gitter am leichtesten, wenn man von dem wohlbekannten NaCl-Gitter ausgeht. Jedes Na-Atom wird durch zwei Hg-Atome mit ihrer Verbindungslinie längs der c-Achse ersetzt, in der Weise, daß der Mittelpunkt den Platz des Na-Atoms einnimmt. Das Cl-Atom wird in ähnlicher Weise durch zwei Halogenatome ersetzt. Gibt man nun diesem Gitter die richtigen horizontalen und vertikalen Dimensionen, so hat man das Gitter von Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2 und Hg_2J_2.

Die Koordinaten der Grundpunkte der zwei flächenzentrierten Hg-Gitter sind $\left[[0, 0, u]\right]$ und $\left[[0, 0, -u]\right]$, die der Halogengitter $\left[[0, 0, \frac{1}{2} + v]\right]$ und $\left[[0, 0, \frac{1}{2} - v]\right]$. Diese Anordnung der Atome entspricht keiner einzigen der Raumgruppen von Niggli[1]). Denn wie man leicht aus den Tabulierungen von Wyckoff[2]) ersieht, finden sich diese Punktanordnungen unter sämtlichen sieben Raumgruppen der ditetragonal-bipyramidalen Klasse, D^4_{4h}, D^6_{4h}, D^9_{4h}, D^{12}_{4h}, D^{14}_{4h}, D^{15}_{4h}, D^{17}_{4h}. Nur ist die doppelte Zelle als Elementarparallelepiped zu wählen, wodurch ein raumzentriertes Gitter in ein flächenzentriertes übergeht. Gleichzeitig verdoppelt sich die Anzahl der zusammengehörigen Punkte pro Elementarzelle.

Die Parameter u und v muß man aus Intensitätsrechnungen bestimmen. Sie bedeuten den halben Abstand zwischen je zwei zusammengehörigen Hg-Atomen bzw. Halogenatomen in Bruchteilen von c. Wegen der angewandten Formeln führt man die Größen $\alpha = 2\pi u = 360^0 u$ und $\beta = 2\pi v = 360^0 v$ ein.

Das Reflexionsvermögen der Atome bezeichne ich der Kürze halber mit ihren chemischen Symbolen. Der Strukturfaktor für Hg_2Cl_2 wird dann ausgerechnet:

$$S = \left(1 + (-1)^{h_1 + h_2} + (-1)^{h_1 + h_3} + (-1)^{h_2 + h_3}\right) \cdot 2\left(\mathrm{Hg}\cos h_3\alpha + (-1)^{h_3}\,\mathrm{Cl}\cos h_3\beta\right). \quad (3)$$

Dieselbe Formel gilt auch für Hg_2Br_2 und Hg_2J_2, wenn man Cl mit Br und J vertauscht. Der erste Faktor des Ausdrucks ist gleich 4 für ungemischte Indizes, gleich Null für gemischte Indizes. Da es nur auf die relativen Intensitäten ankommt, dividieren wir durch 8 und der Strukturfaktor wird:

$$S = \mathrm{Hg}\cos h_3\alpha + (-1)^{h_3}\,\mathrm{Cl}\cos h_3\beta, \quad (4)$$

indem Flächen mit gemischten Indizes nicht mehr in Betracht kommen.

---

[1]) A. Niggli, Geom. Kristallographie des Diskontinuums.

[2]) Wyckoff, Analytical Expressions of the Results of the Theory of Space Groups.

Nach den Kosselschen Vorstellungen der Edelgaskonfiguration der Halogenionen nehmen wir an, daß die Anzahl der Elektronen in diesen Ionen um Eins vergrößert ist, und daß die Hg-Ionen ein Elektron verloren haben, was übrigens den Intensitätsverlauf der Linien wenig beeinflußt. Wir setzen demnach für das Reflexionsvermögen der Ionen:

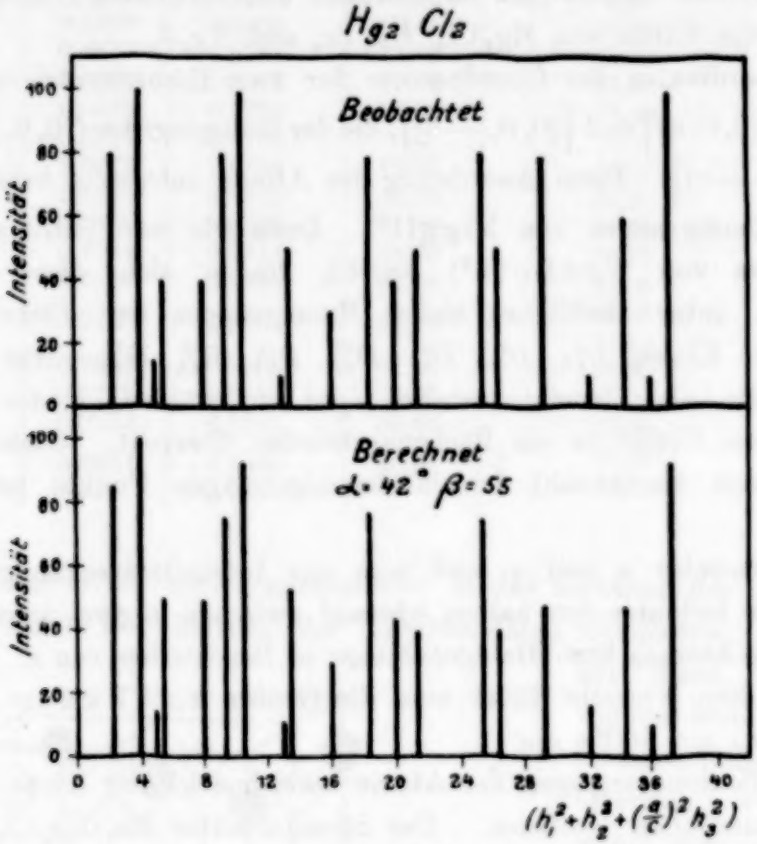


Fig. 3.

Hg = 79, Cl = 18, Br = 36 und J = 54, denn die Ordnungszahlen bzw. Elektronenzahlen der Atome sind 80, 17, 35 und 53.

Die angegebenen Intensitäten der Reflexionslinien sind durch folgende Formel berechnet:

$$J = \frac{\nu S^2}{h_1^2 + h_2^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 h_3^2}. \qquad (5)$$

ν ist der Häufigkeitsfaktor der Reflexionsflächen (h_1, h_2, h_3). Nur dieser und der Lorenzfaktor sind außer S in der Formel mitgenommen. Erfahrungsgemäß genügt dies, um die Kristallstruktur zu ermitteln. Da es nur auf relative Intensitäten ankommt, ist für die stärkste berechnete Linie die Intensität willkürlich gleich 100 gesetzt.

Bei der Abschätzung der beobachteten Intensitäten bin ich in der Weise vorgegangen, daß ich sie in ein Schema, 10, 20 ... 100, einzuordnen versucht habe, unter Vergleichung mehrerer Filme. Solche Angaben machen keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit, erlauben jedoch eine nützliche Gradierung, besonders für nahe aneinandergelegene Linien,

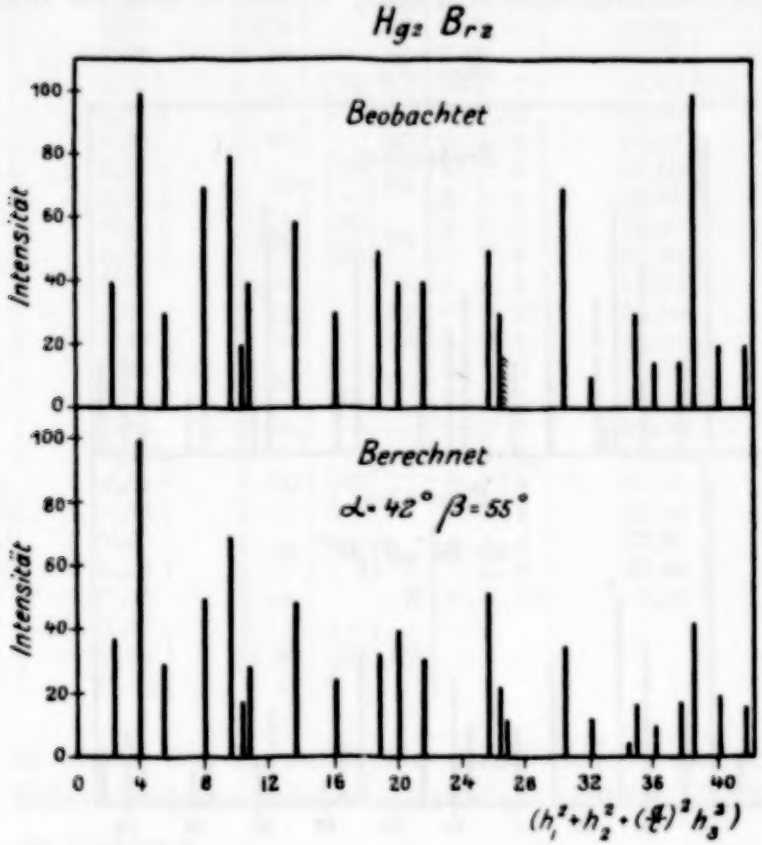


Fig. 4.

und erleichtern die Vergleichung der beobachteten und berechneten Intensitäten.

Betrachten wir nun die Tabellen 2, 3 und 4, so bemerken wir, daß Flächen mit Indizes $h_3 = 4$ oder $h_3 = 8$ stark reflektieren, während solche mit $h_3 = 2$ und $h_3 = 6$ keine oder wenigstens sehr schwache Reflexionslinien geben. Hieraus folgt, daß α und β beide nicht weit von 45° entfernt liegen können, und zwar α, wegen des starken Reflexionsvermögens der Hg-Atome, am wenigsten. Weiter sind die Reflexionslinien der Flächen mit $h_3 = 1$, 5 und 9 stark, die der Flächen mit $h_3 = 3$ und 7 schwach, oder sie fehlen ganz. Diese Verhältnisse werden richtig wiedergegeben, wenn man β etwas größer, α ein wenig kleiner als 45° setzt.

Bei der genaueren Berechnung findet man die beste Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten, wenn man $\alpha = 42^0$, $\beta = 55^0$ setzt.

Für diese Parameterwerte sind die Intensitäten der Reflexionslinien berechnet und in den letzten Kolonnen der Tabellen 5, 6 und 7 angegeben. Die beobachteten Intensitäten findet man in den nächst letzten Kolonnen. In den Diagrammen, Fig. 3, 4 und 5, sind die Intensitäts-

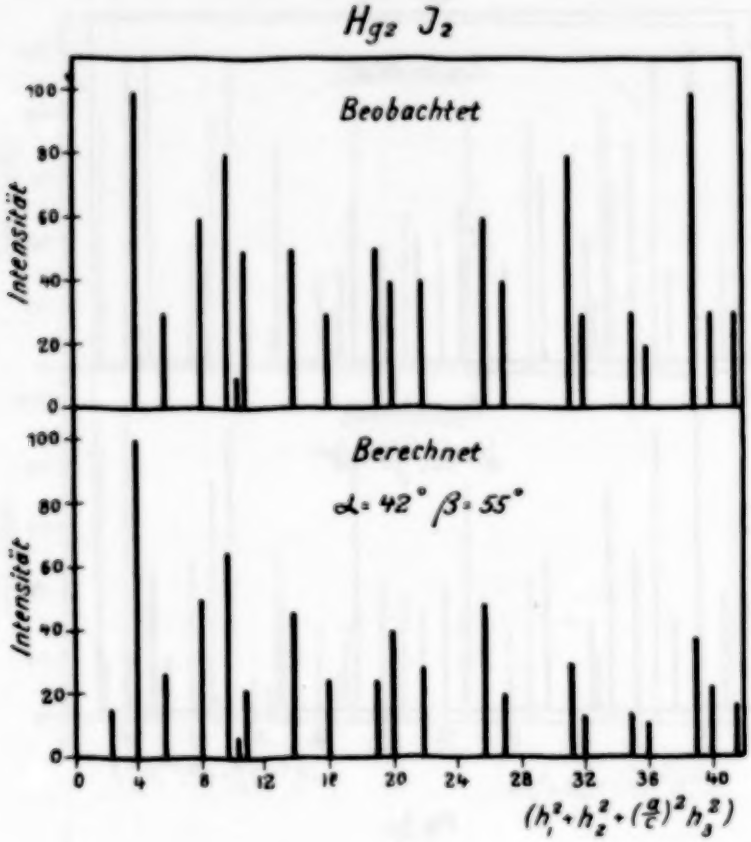


Fig. 5.

verhältnisse graphisch wiedergegeben, indem die Quadratsumme $h_1^2 + h_2^2 + (a/c)^2 h_3^2$ als Abszisse gewählt ist.

Die Angabe der beobachteten Intensitäten macht, wie schon früher bemerkt, keinen Anspruch auf absolute Gültigkeit, sie ist vielmehr nur ein praktisches Mittel, um Vergleichungen zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten leicht vornehmen zu können. Mit diesen Einschränkungen erkennt man dann aber, daß die Intensitätsverhältnisse sehr gut wiedergegeben werden.

Die Abweichungen für hohe Reflexionswinkel rühren von verschiedenen Quellen her. Erstens haben wir eine allgemeine Verbreiterung der Linien, die sie stärker erscheinen läßt, als sie tatsächlich sind. Zweitens

Tabelle 5. Intensität der Reflexionslinien von Hg_2Cl_2.

h_1, h_2, h_3	$h_1^2+h_2^2+(a/c)^2 h_3^2$	Intensität beob.	Intensität ber.	h_1, h_2, h_3	$h_1^2+h_2^2+(a/c)^2 h_3^2$	Intensität beob.	Intensität ber.
0.0.2	1,34	—	—	4.2.4	25,37	80	56 19 75
1.1.1	2,34	80	86	2.0.8	25,48		
2.0.0	4,00	100	100	5.1.1	26,34	50	15 23 1 39
1.1.3	5,02	15	14	3.3.5	26,39		
0.0.4	5,37	40	33 —	3.1.7	26,44		
2.0.2	5,34			4.0.6	28,08	—	3
2.2.0	8,00	40	50	5.1.3	29,02	80	5 26 17 48
2.0.4	9,37	80	76 —	1.1.9	29,18		
2.2.2	9,34			2.2.8	29,48		
3.1.1	10,34	100	39 54 93	4.4.0	32,00	10	12 5 17
1.1.5	10,39			4.2.6	32,08		
0.0.6	12,08	—	1	4.4.2	33,34	—	— —
3.1.3	13,02	10	11	0.0.10	33,56	—	4
2.2.4	13,37	50	53	5.3.1	34,34	60	12 35 — 47
2.0.6	16,08	30	5 25 30	5.1.5	34,39		
4.0.0	16,00			3.3.7	34,44		
4.0.2	17,34	—	— —	6.0.0	36,00	10	11
3.3.1	18,34	80	11 65 1 77	5.3.3	37,02	100	4 41 — 19 13 16 93
3.1.5	18,39			3.1.9	37,18		
1.1.7	18,44			6.0.2	37,34		
4.2.0	20,00	40	40 4 44	4.4.4	37,37		
2.0.6	20,08			4.0.8	37,48		
3.3.3	21,02	—	3	2.0.10	37,56		
4.2.2	21,34	50	— 33 6 39				
4.0.4	21,37						
0.0.8	21,48						

steht die durch den Lorentzfaktor geforderte Schwächung der Linien gegen höhere Reflexionswinkel nicht immer mit den wirklichen Verhältnissen im Einklang.

Weiter wird der Fehler, den man macht, wenn man die Atome als punktförmig annimmt, für hohe Indizes stärker hervortreten.

Um die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Intensitäten richtig zu beurteilen, muß man auch auf die fehlenden Linien Rücksicht nehmen. Von solchen Linien, die nach der Berechnung nicht verschwinden, aber so schwach werden, daß man nicht erwarten kann, sie auf den Filmen zu finden, gibt es ebenso viele wie die tatsächlich vorhandenen, wenigstens bei Hg_2Br_2 und Hg_2J_2. Bei Hg_2Cl_2 fallen viele von diesen, wegen des Achsenverhältnisses c/a, mit vorhandenen Linien zusammen.

In einer früheren kurzen Mitteilung[1]) habe ich für die Parameter die Grenzen $42^0 < \alpha < 45^0$, $54^0 < \beta < 60^0$ angegeben.

[1]) Phys. ZS. **26**, 22, 1925.

Tabelle 6. Intensität der Reflexionslinien von Hg_2Br_2.

$h_1.h_2.h_3$	$h_1^2+h_2^2+(a/c)^2h_3^2$	Intensität beob.	Intensität ber.	$h_1.h_2.h_3$	$h_1^2+h_2^2+(a/c)^2h_3^2$	Intensität beob.	Intensität ber.
0.0.2	1,40	—	—	0.0.8	22,46	—	4
1.1.1	2,35	40	37	4.2.4	25,61	50	52
2.0.0	4,00	100	100	5.1.1	26,35	30	7
1.1.3	5,16	—	2	2.0.8	26,46	schwach	15 } 22
2.0.2	5,40	—	—	3.3.5	26,77	—	12
0.0.4	5,61	30	30	3.1.7	27,19	—	—
2.2.0	8,00	70	50	4.0.6	28,63	—	—
2.2.2	9,40	—	—	5.1.3	29,16	—	1
2.0.4	9,61	80	69	1.1.9	30,42	70	22 } 35
3.1.1	10,35	20	17	2.2.8	30,46		13
1.1.5	10,77	40	29	4.4.0	32,00	10	13
0.0.6	12,63	—	—	4.2.6	32,63	—	—
3.1.3	13,16	—	1	4.4.2	33,40	—	—
2.2.4	13,61	60	49	5.3.1	34,35	—	5
4.0.0	16,00	30	25	5.1.5	34,77	30	18
2.0.6	16,63	—	—	0.0.10	35,09	—	2
4.0.2	17,40	—	—	3.3.7	35,19	—	—
3.3.1	18,35	—	5	6.0.0	36,00	15	11
3.1.5	18,77	50	33	5.3.3	37,16	—	—
1.1.7	19,19	—	—	4.4.4	37,61	15	18
4.2.0	20,00	40	40	3.1.9	38,42	100	32 } 42
2.2.6	20,63	—	—	4.0.8	38,46		10
3.3.3	21,16	—	—	2.0.10	39,09	—	5
4.2.2	21,40	—	—	6.2.0	40,00	20	20
4.0.4	21,61	40	31	6.0.4	41,61	20	16

Richtiger ist vielleicht zu sagen $\alpha = 42^0 \pm 2^0$, $\beta = 55^0 \pm 3^0$. Für Hg_2Br_2 und Hg_2J_2 scheint α ein wenig kleiner als 42^0, β ein wenig größer als 55^0 zu sein.

Dies steht mit dem Verhältnis im Einklang, zu dem man kommt, wenn man die Volumenverhältnisse berücksichtigt. Um die Änderungen der Gitterdimensionen zu erklären, wollen wir annehmen, daß der Abstand zwischen zwei zusammengehörigen Hg-Atomen in den drei Verbindungen derselbe, und daß die Zunahme des Abstandes zwischen zwei Halogenatomen die doppelte von der des Abstandes zwischen Hg- und Halogenatom ist, wenn man von Hg_2Cl_2 über Hg_2Br_2 nach Hg_2J_2 geht. Dann bekommt man folgende Werte für α und β und für die Abstände der Atome (siehe Fig. 2 und Tabelle 8).

Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg_2Cl_2. Allgemeines. Wegen der starken Doppelbrechung von Hg_2Cl_2 ist dieser Stoff besonders geeignet, um den Zusammenhang und die Übereinstimmung zwischen Kristallstruktur und optischen Eigenschaften zu prüfen. Eine vollständige Theorie der Gitteroptik ist von Max Born

Tabelle 7. Intensität der Reflexionslinien von Hg_2J_2.

h_1, h_2, h_3	$h_1^2 + h_2^2 + (a/c)^2 h_3^2$	Intensität beob.	Intensität ber.	h_1, h_2, h_3	$h_1^2 + h_2^2 + (a/c)^2 h_3^2$	Intensität beob.	Intensität ber.
0.0.2	1,44	—	1	4.2.4	25,77	60	49
1.1.1	2,36	—	15	5.1.1	26,36	—	3
2.0.0	4,00	100	100	3.3.5	27,02	40	(9) (11) 20
1.1.3	5,25	—	—	2.0.8	27,08		
2.0.2	5,44	—	1	3.1.7	27,67	—	1
0.0.4	5,77	30	27	4.0.6	28,99	—	1
2.2.0	8,00	60	50	5.1.3	29,25	—	—
2.2.2	9,44	—	—	2.2.8	31,08	80	(10) (19) 29
2.0.4	9,77	80	65	1.1.9	31,22		
3.1.1	10,36	10	7	4.4.0	32,00	30	13
1.1.5	11,02	50	22	4.2.6	32,99	—	1
0.0.6	12,99	—	—	4.4.2	33,44	—	—
3.1.3	13,25	—	—	5.3.1	34,36	—	2
2.2.4	13,77	50	46	5.1.5	35,02	30	14
4.0.0	16,00	30	25	3.3.7	35,67	—	—
2.0.6	16,99	—	—	6.0.0	36,00	20	(11) (1) 12
4.0.2	17,44	—	—	0.0.10	36,07		
3.3.1	18,36	—	2	5.3.3	37,25	—	—
3.1.5	19,02	50	25	6.0.2	37,44	—	—
1.1.7	19,67	—	1	4.4.4	37,77	20	17
4.2.0	20,00	40	40	4.0.8	39,08	100	(8) (30) 38
2.2.6	20,99	—	1	3.1.9	39,22		
3.3.3	21,25	—	—	6.2.0	40,00	30	(20) (3) 23
4.2.2	21,44	—	—	2.0.10	40,07		
4.0.4	21,77	40	29	6.0.4	41,77	30	15
0.0.8	23,08	—	3				

Tabelle 8.

	α	β	Abstand der Hg-Atome	Abstand zwischen Hg- und Halogenatomen	Abstand der Halogenatome
Hg_2Cl_2	42°	55°	2,54 Å	2,51 Å	3,32 Å
Hg_2Br_2	40,9°	55,7°	2,54	2,58	3,46
Hg_2J_2	39,5°	57,1°	2,54	2,68	3,67

ausgearbeitet [1]). Eine Anwendung der Theorie auf ein spezielles Problem, von Carl Hermann [2]), ist mir auch von Nutzen gewesen, besonders bei der numerischen Berechnung der Gitterpotentiale.

---

[1]) M. Born, Dynamik der Kristallgitter, Leipzig 1915. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, in Enzyklopädie der math. Wissensch. 5, 25 (im folgenden zitiert „Enz.").

[2]) Carl Hermann, Über natürliche optische Aktivität der regulären Kristalle $NaClO_3$ und $NaBrO_3$. ZS. f. Phys. **16**, 103, 1923.

Die elementare Dispersionstheorie nimmt ungekoppelte Resonatoren an, d. h. elektrisch geladene Partikeln, die unabhängig voneinander um feste Zentren schwingen, an die sie quasielastisch gebunden sind. Durch diese Betrachtung bekommt man das bekannte Dispersionsgesetz für isotrope Körper:

$$n^2 - 1 = 4\pi \sum_k \frac{N_k \, e_k^2/m_k}{\omega_k^2 - \omega^2}. \tag{6}$$

N_k ist die Anzahl der Partikeln k in der Volumeneinheit, e_k und m_k ihre Ladung und Masse. Die quasielastische Kraft, die auf eine Partikel k wirkt, ist $-m_k \omega_k^2 u_k$, wo u_k die Verrückung der Partikel bedeutet. $\omega = 2\pi\nu$ ist die Kreisfrequenz des Lichtes. Das Gesetz darf auch so geschrieben werden:

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_k \frac{e_k^2/m_k}{\omega_k^2 - \omega^2}. \tag{7}$$

Δ ist das Volumen der Elementarzelle eines Kristalls und die Summation ist nun über alle Partikeln k dieser Zelle zu erstrecken. In einem solchen Gitter, wo die Partikeln sowohl unter gegenseitiger Einwirkung, als auch unter der Wirkung von umgebenden festen Partikeln schwingen, muß man außer den quasielastischen Kräften der Schwingungszentren auch Zusatzkräfte von diesen Partikeln berücksichtigen. Für reguläre Kristalle bekommt man wieder optische Isotropie, die anderen Kristalle werden anisotrop, und zwar tetragonale Kristalle optisch einachsig.

Voraussetzungen und Vereinfachungen. Die Eigenschwingungen teilen sich nun in ultrarote und ultraviolette. Im ersten Falle sind die Partikeln Ionen, im zweiten Elektronen. Die Mitschwingungen der Ionen spielen für sichtbares Licht gewöhnlich keine merkbare Rolle, und sie werden in dieser Arbeit nicht in Betracht gezogen.

Für die optischen Eigenschaften der Kristalle kommt es vor allem auf die Anzahl und die Verteilung der Resonanzelektronen an, d. h. solcher Elektronen, deren Eigenfrequenzen nicht zu weit von den Frequenzen des gewöhnlichen optischen Lichtes entfernt liegen.

Als erste Näherung habe ich dann folgende Annahmen gemacht:

Das Hg_2Cl_2 ist ein Ionengitter mit einfach geladenen positiven Hg-Ionen und negativen Cl-Ionen. Bei dieser heteropolaren Bindung ist wohl anzunehmen, daß die Hg-Ionen, die schon ein Elektron verloren haben, die anderen Elektronen durch ihre positive Ladung ziemlich festhalten, und daß die Resonanzelektronen, die die Hauptrolle spielen, im Cl-Ion zu suchen sind. Die Anzahl dieser sei N, und es wird angenommen, daß sie mit der gleichen quasielastischen Kraft an das Cl-Ion

gebunden sind. Diese Kraft, $-m\omega_\nu^2$, und die Anzahl N der Elektronen werden als Unbekannte in den Gleichungen mitgenommen und sind aus den Dispersionskurven zu bestimmen.

Als bewegliche Partikeln haben wir also nur diese N-fachen Resonanzelektronen zu berücksichtigen. Ihr gemeinsamer Schwerpunkt wird mit dem des Cl-Ions zusammenfallend gedacht.

Die Gitterpotentiale und ihre Ableitungen. Wir wollen jetzt zu der Untersuchung der Gitterpotentiale übergehen. Man hat mit den gemachten Voraussetzungen im ganzen 24 Partikeln zu berücksichtigen, die acht Hg-Ionen oder Kationen, die acht N-fachen Resonanzelektronen und die acht übrigbleibenden Reste der Cl-Ionen oder Anionen. Diese 24 Partikeln werden mit den Zahlen 1, 2, ..., 8 und den Indizes $\varkappa$, ε, α bezeichnet. Ihre Ladungen sind: $+e$, $-Ne$ und $-(N-1)e$.

Die Komponenten des Ortsvektors $\mathfrak{r}_k^l$ der Partikeln sind nach den früheren Angaben:

Tabelle 9. Komponenten von $\mathfrak{r}_{k'}^l$.

$k=$	$1_\varkappa$	$2_\varkappa$	$3_\varkappa$	$4_\varkappa$	$5_\varkappa$	$6_\varkappa$	$7_\varkappa$	$8_\varkappa$
x_k^l	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
y_k^l	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
z_k^l	$u+l_3$	$u+l_3$	$\frac{1}{2}+u+l_3$	$\frac{1}{2}+u+l_3$	$-u+l_3$	$-u+l_3$	$\frac{1}{2}-u+l_3$	$\frac{1}{2}-u+l_3$

$k=$	$1_{\varepsilon,\alpha}$	$2_{\varepsilon,\alpha}$	$3_{\varepsilon,\alpha}$	$4_{\varepsilon,\alpha}$	$5_{\varepsilon,\alpha}$	$6_{\varepsilon,\alpha}$	$7_{\varepsilon,\alpha}$	$8_{\varepsilon,\alpha}$
x_k^l	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
y_k^l	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
z_k^l	$\frac{1}{2}+v+l_3$	$\frac{1}{2}+v+l_3$	$v+l_3$	$v+l_3$	$\frac{1}{2}-v+l_3$	$\frac{1}{2}-v+l_3$	$-v+l_3$	$-v+l_3$

Hieraus berechnet man leicht die Abstände zweier Teilchen voneinander [Enz. Gl. (3)]:

$$\mathfrak{r}_{kk'}^l = \mathfrak{r}_k^l - \mathfrak{r}_{k'}^0. \tag{8}$$

Die potentielle Energie zwischen zwei Teilchen $\mathfrak{r}_k^l$ und $\mathfrak{r}_{k'}^{l'}$ des Gitters sei $\varphi_{kk'}^{l-l'}$ [Enz. Gl. (8)], ihre Ableitungen zweiter Ordnung nach den Koordinaten $(\varphi_{kk'}^{l-l'})_{xy}$. Für die Berechnung der Dispersion und Brechung kommen in Betracht nur die Größen [Enz. Gl. (105)]:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} = \sum_l (\varphi_{kk'}^l)_{xy} \tag{9}$$

Dabei bedeutet k alle Resonanzelektronen, k' sämtliche Partikeln der Basis.

Für $k = k'$ führen wir die Bezeichnungen ein:

$$\left.\begin{aligned}\begin{bmatrix}0\\ k_\varepsilon k_\varepsilon\\ x\,y\end{bmatrix}' &= \sum_l{}' (\varphi^l_{k_\varepsilon k_\varepsilon})_{x\,y}\\ \begin{bmatrix}0\\ k_\varepsilon k_\alpha\\ x\,y\end{bmatrix}' &= \sum_l{}' (\varphi^l_{k_\varepsilon k_\alpha})_{x\,y}\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Der Akzent bedeutet, daß das Glied für $l = 0$ bei der Summation nicht mitzunehmen ist.

Es ist nun leicht zu zeigen, daß wegen der Symmetrieeigenschaften des Gitters alle $\begin{bmatrix}0\\ k\,k'\\ x\,y\end{bmatrix}$ für $x \neq y$ verschwinden.

Betrachten wir z. B. die Größe $\begin{bmatrix}0\\ 5_\varepsilon 7_\varkappa\\ x\,z\end{bmatrix}$. Nach Tabelle 11 hat man:

$$\left.\begin{aligned}\tau^{l_1,l_2,l_3}_{5_\varepsilon 7_\varkappa} &= \{-\tfrac{1}{3} + l_1, l_2, -v + u + l_3\},\\ \tau^{1-l_1,l_2,l_3}_{5_\varepsilon 7_\varkappa} &= \{\tfrac{1}{3} - l_1, l_2, -v + u + l_3\}\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

und daher

$$\varphi^{l_1,l_2,l_3}_{5_\varepsilon 7_\varkappa} = \varphi^{1-l_1,l_2,l_3}_{5_\varepsilon 7_\varkappa}. \tag{12}$$

Aus (11) und (12) folgt beim Differenzieren nach x und z:

$$(\varphi^{l_1,l_2,l_3}_{5_\varepsilon 7_\varkappa})_{xz} = -(\varphi^{1-l_1,l_2,l_3}_{5_\varepsilon 7_\varkappa})_{xz} \tag{13}$$

Summiert man nun über alle Zellenindizes l_1, l_2 und l_3, so werden die Glieder einander paarweise aufheben. Daher ist:

$$\begin{bmatrix}0\\ 5_\varepsilon\ 7_\varkappa\\ x\,z\end{bmatrix} = 0. \tag{14}$$

Im allgemeinen gilt, wenn $x \neq y$:

$$\begin{bmatrix}0\\ k\,k'\\ x\,y\end{bmatrix} = 0, \quad \begin{bmatrix}0\\ k\,k\\ x\,y\end{bmatrix}' = 0. \tag{15}$$

Ferner kann man zeigen, daß wegen der gewählten Numerierung der Partikeln die Relationen gelten:

$$\begin{bmatrix}0\\ k_\varepsilon k'_{\varepsilon,\alpha}\\ x\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\ k'_\varepsilon k_{\varepsilon,\alpha}\\ x\,y\end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix}0\\ k_\varepsilon k'_\varkappa\\ x\,y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}0\\ k'_\varepsilon k_\varkappa\\ x\,y\end{bmatrix}, \tag{16}$$

wenn $x = y$.

Tabelle 10. Komponenten von $\mathfrak{r}^l_{kk'}$.

$k =$		1_e	2_e	3_e	4_e	5_e	6_e	7_e	8_e
$k' = 1_{e,a}$	$x^l_{kk'}$	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
	$y^l_{kk'}$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
	$z^l_{kk'}$	l_3	l_3	$-\frac{1}{2}+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_3$	$-2v+l_3$	$-2v+l_3$	$-\frac{1}{2}-2v+l_3$	$-\frac{1}{2}-2v+l_3$
$2_{e,a}$ . .		$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$
		$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2
		l_3	l_3	$-\frac{1}{2}+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_3$	$-2v+l_3$	$-2v+l_3$	$-\frac{1}{2}-2v+l_3$	$-\frac{1}{2}-2v+l_3$
$3_{e,a}$ . .		$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$
		l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
		$\frac{1}{2}+l_3$	$\frac{1}{2}+l_3$	l_3	l_3	$\frac{1}{2}-2v+l_3$	$\frac{1}{2}-2v+l_3$	$-2v+l_3$	$-2v+l_3$
$4_{e,a}$ . .		l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
		$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2
		$\frac{1}{2}+l_3$	$\frac{1}{2}+l_3$	l_3	l_3	$\frac{1}{2}-2v+l_3$	$\frac{1}{2}-2v+l_3$	$-2v+l_3$	$-2v+l_3$
$5_{e,a}$ . .		l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
		l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
		$2v+l_3$	$2v+l_3$	$-\frac{1}{2}+2v+l_3$	$-\frac{1}{2}+2v+l_3$	l_3	l_3	$-\frac{1}{2}+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_3$
$6_{e,a}$ . .		$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$
		$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2
		$2v+l_3$	$2v+l_3$	$-\frac{1}{2}+2v+l_3$	$-\frac{1}{2}+2v+l_3$	l_3	l_3	$-\frac{1}{2}+l_3$	$-\frac{1}{2}+l_3$
$7_{e,a}$ . .		$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$
		l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
		$\frac{1}{2}+2v+l_3$	$\frac{1}{2}+2v+l_3$	$2v+l_3$	$2v+l_3$	$\frac{1}{2}+l_3$	$\frac{1}{2}+l_3$	l_3	l_3
$8_{e,a}$ . .		l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
		$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2
		$\frac{1}{2}+2v+l_3$	$\frac{1}{2}+2v+l_3$	$2v+l_3$	$2v+l_3$	$\frac{1}{2}+l_3$	$\frac{1}{2}+l_3$	l_3	l_3

Tabelle 11. Komponenten von $\mathfrak{r}^{l}_{kk'}$.

$k=$	1_ε	2_ε	3_ε	4_ε	5_ε	6_ε	7_ε	8_ε
$k'=1_\varkappa$	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
	$\frac{1}{2}+v-u+l_3$	$\frac{1}{2}+v-u+l_3$	$v-u+l_3$	$v-u+l_3$	$\frac{1}{2}-v-u+l_3$	$\frac{1}{2}-v-u+l_3$	$-v-u+l_3$	$-v-u+l_3$
$2_\varkappa$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$
	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2
	$\frac{1}{2}+v-u+l_3$	$\frac{1}{2}+v-u+l_3$	$v-u+l_3$	$v-u+l_3$	$\frac{1}{2}-v-u+l_3$	$\frac{1}{2}-v-u+l_3$	$-v-u+l_3$	$-v-u+l_3$
$3_\varkappa$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$
	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
	$v-u+l_3$	$v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}+v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}+v-u+l_3$	$-v-u+l_3$	$-v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}-v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}-v-u+l_3$
$4_\varkappa$	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2
	$v-u+l_3$	$v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}+v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}+v-u+l_3$	$-v-u+l_3$	$-v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}-v-u+l_3$	$-\frac{1}{2}-v-u+l_3$
$5_\varkappa$	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
	$\frac{1}{2}+v+u+l_3$	$\frac{1}{2}+v+u+l_3$	$v+u+l_3$	$-v+u+l_3$	$\frac{1}{2}-v+u+l_3$	$\frac{1}{2}-v+u+l_3$	$-v+u+l_3$	$-v+u+l_3$
$6_\varkappa$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$
	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2
	$\frac{1}{2}+v+u+l_3$	$\frac{1}{2}+v+u+l_3$	$v+u+l_3$	$v+u+l_3$	$\frac{1}{2}-v+u+l_3$	$\frac{1}{2}-v+u+l_3$	$-v+u+l_3$	$-v+u+l_3$
$7_\varkappa$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$	$-\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$-\frac{1}{2}+l_1$
	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$\frac{1}{2}+l_2$
	$v+u+l_3$	$v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}+v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}+v+u+l_3$	$-v+u+l_3$	$-v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}-v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}-v+u+l_3$
$8_\varkappa$	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1	l_1	$\frac{1}{2}+l_1$	$\frac{1}{2}+l_1$	l_1
	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2	$-\frac{1}{2}+l_2$	l_2
	$v+u+l_3$	$v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}+v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}+v+u+l_3$	$-v+u+l_3$	$-v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}-v+u+l_3$	$-\frac{1}{2}-v+u+l_3$

Als Beispiel geben wir:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 5_\varepsilon\ 3_\varkappa \\ x\,x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\ 5_\varkappa \\ x\,x \end{bmatrix}. \tag{16a}$$

Man hat nämlich:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{r}^{l_1,l_2,l_3}_{5_\varepsilon 3_\varkappa} &= \{-\tfrac{1}{2}+l_1, l_2, -v-u+l_3\},\\ \mathfrak{r}^{l_1-1,l_2,-l_3}_{3_\varepsilon 5_\varkappa} &= \{-\tfrac{1}{2}+l_1, l_2, v+u-l_3\}, \end{aligned}\right\} \tag{16b}$$

woraus folgt:

$$\varphi^{l_1,l_2,l_3}_{5_\varepsilon 3_\varkappa} = \varphi^{l_1-1,l_2,-l_3}_{3_\varepsilon 5_\varkappa} \quad \text{und} \quad (\varphi^{l_1,l_2,l_3}_{5_\varepsilon 3_\varkappa})_{x\,x} = (\varphi^{l_1-1,l_2,-l_3}_{3_\varepsilon 5_\varkappa})_{x\,x} \tag{16c}$$

und durch Summation über l_1, l_2 und l_3 die Gl. (16a).

Bei der Berechnung des Potentials darf man sich somit auf die Fälle $k < k'$ beschränken.

Bevor wir weitergehen, ist zu bemerken, daß die Energien $\varphi^{l}_{k_\varepsilon k'_\varepsilon}$ und $\varphi^{l}_{k_\varepsilon k'_\alpha}$ sich verhalten wie $e_\varepsilon^2 : e_\varepsilon\, e_\alpha$. Daher ist:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k'_\varepsilon \\ x\,y \end{bmatrix} : \begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k'_\alpha \\ x\,y \end{bmatrix} = N^2 : -N(N-1). \tag{17}$$

Weiter gelten die Relationen (18), 18a), ... (18e).

Ganz analoge Gleichungen gelten für die $\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k'_\alpha \\ x\,y \end{bmatrix}$ und $\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k'_\varkappa \\ x\,y \end{bmatrix}$, wenn $x = y$. Ersetzt man k'_ε durch k'_α, so hat man statt N^2 in den Gleichungen $-N(N-1)$ zu setzen. Ersetzt man k'_ε durch $k'_\varkappa$, so sind die A_k und B_k mit C_k und D_k zu vertauschen, und man muß $-N$ statt N^2 setzen. Die ersten dieser Gleichungen für $\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k'_\alpha \\ x\,y \end{bmatrix}$ und $\begin{bmatrix} 0 \\ k_\varepsilon k'_\varkappa \\ x\,y \end{bmatrix}$ sind in den Gl. (18) angegeben.

Die 32 Größen A'_1, A_2, ..., A_8, B'_1, B_2, ..., B_8, C_1, ..., C_8, D_1, ..., D_8 sind dimensionslos und reine Ortsfunktionen. Daß alle Relationen (18) ... (18e) gelten, ist leicht einzusehen. Wir geben aber auch hier nur ein Beispiel, und zeigen die Richtigkeit der Gleichung [siehe Gleichung (18e)]:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 1_\varepsilon\ 7_\varkappa \\ x\,x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\ 5_\varkappa \\ x\,x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 3_\varepsilon\ 6_\varkappa \\ y\,y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 4_\varepsilon\ 5_\varkappa \\ y\,y \end{bmatrix}. \tag{19}$$

$$\left.\begin{array}{l}
\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,1_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]'=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,2_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]'=\cdots\cdots=\left[\begin{smallmatrix}0\\8_s\,8_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]'=\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,1_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]'=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,2_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]'=\cdots\cdots=\left[\begin{smallmatrix}0\\8_s\,8_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]'=\dfrac{4\pi e^2N^2}{\Delta}A_1'\\
\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,1_\alpha\\x\,x\end{smallmatrix}\right]'=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,1_\alpha\\x\,x\end{smallmatrix}\right]'=\cdots\cdots=\left[\begin{smallmatrix}0\\8_s\,8_\alpha\\x\,x\end{smallmatrix}\right]'=\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,1_\alpha\\y\,y\end{smallmatrix}\right]'=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,2_\alpha\\y\,y\end{smallmatrix}\right]'=\cdots\cdots=\left[\begin{smallmatrix}0\\8_s\,8_\alpha\\y\,y\end{smallmatrix}\right]'=-\dfrac{4\pi e^2N(N-1)}{\Delta}A_1'\\
\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,1_\varkappa\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,2_\varkappa\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\cdots\cdots=\left[\begin{smallmatrix}0\\8_s\,8_\varkappa\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,1_\varkappa\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,2_\varkappa\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\cdots\cdots=\left[\begin{smallmatrix}0\\8_s\,8_\varkappa\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=-\dfrac{4\pi e^2N}{\Delta}C_1\\
\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,1_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]'=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,2_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]'=\cdots\cdots=\left[\begin{smallmatrix}0\\8_s\,8_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]'=\dfrac{4\pi e^2N^2}{\Delta}B_1'\\
\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,1_\alpha\\z\,z\end{smallmatrix}\right]'=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,2_\alpha\\z\,z\end{smallmatrix}\right]'=\cdots\cdots=\left[\begin{smallmatrix}0\\8_s\,8_\alpha\\z\,z\end{smallmatrix}\right]'=-\dfrac{4\pi e^2N(N-1)}{\Delta}B_1'\\
\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,1_\varkappa\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,2_\varkappa\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\cdots\cdots=\left[\begin{smallmatrix}0\\8_s\,8_\varkappa\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=-\dfrac{4\pi e^2N}{\Delta}D_1
\end{array}\right\}\quad(18)$$

$$\left.\begin{array}{l}
\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,2_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\3_s\,4_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\5_s\,6_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\7_s\,8_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,2_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\3_s\,4_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\5_s\,6_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\7_s\,8_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\dfrac{4\pi e^2N^2}{\Delta}A_2\\
\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,2_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\3_s\,4_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\5_s\,6_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\7_s\,8_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\dfrac{4\pi e^2N^2}{\Delta}B_2
\end{array}\right\}\quad(18a)$$

$$\left.\begin{array}{l}
\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,3_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,4_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\5_s\,7_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\6_s\,8_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,4_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,3_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\5_s\,8_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\6_s\,7_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\dfrac{4\pi e^2N^2}{\Delta}A_3\\
\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,3_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,4_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\5_s\,7_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\6_s\,8_s\\y\,y\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,4_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,3_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\5_s\,8_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\6_s\,7_s\\x\,x\end{smallmatrix}\right]=\dfrac{4\pi e^2N^2}{\Delta}A_4\\
\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,3_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,4_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\5_s\,7_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\6_s\,8_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\1_s\,4_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\2_s\,3_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\5_s\,8_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\left[\begin{smallmatrix}0\\6_s\,7_s\\z\,z\end{smallmatrix}\right]=\dfrac{4\pi e^2N^2}{\Delta}B_3\\
=\dfrac{4\pi e^2N^2}{\Delta}B_4
\end{array}\right\}\quad(18b)$$

$$
\left[\begin{matrix}0\\ 1_e\,5_e\\ x\,x\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 2_e\,6_e\\ x\,x\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 3_e\,7_e\\ x\,x\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 4_e\,8_e\\ x\,x\end{matrix}\right]
\left[\begin{matrix}0\\ 1_e\,5_e\\ y\,y\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 2_e\,6_e\\ y\,y\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 3_e\,7_e\\ y\,y\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 4_e\,8_e\\ y\,y\end{matrix}\right]
\left[\begin{matrix}0\\ 1_e\,5_e\\ z\,z\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 2_e\,6_e\\ z\,z\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 3_e\,7_e\\ z\,z\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 4_e\,8_e\\ z\,z\end{matrix}\right]
= \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} A_5 \quad \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} B_5 \qquad (18c)
$$

$$
\left[\begin{matrix}0\\ 1_e\,6_e\\ x\,x\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 2_e\,5_e\\ x\,x\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 3_e\,8_e\\ x\,x\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 4_e\,7_e\\ x\,x\end{matrix}\right]
\left[\begin{matrix}0\\ 1_e\,6_e\\ y\,y\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 2_e\,5_e\\ y\,y\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 3_e\,8_e\\ y\,y\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 4_e\,7_e\\ y\,y\end{matrix}\right]
\left[\begin{matrix}0\\ 1_e\,6_e\\ z\,z\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 2_e\,5_e\\ z\,z\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 3_e\,8_e\\ z\,z\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 4_e\,7_e\\ z\,z\end{matrix}\right]
= \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} A_6 \quad \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} B_6 \qquad (18d)
$$

$$
\left[\begin{matrix}0\\ 1_e\,7_e\\ x\,x\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 2_e\,8_e\\ x\,x\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 3_e\,5_e\\ x\,x\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 4_e\,6_e\\ x\,x\end{matrix}\right]
\left[\begin{matrix}0\\ 1_e\,7_e\\ y\,y\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 2_e\,8_e\\ y\,y\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 3_e\,5_e\\ y\,y\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 4_e\,6_e\\ y\,y\end{matrix}\right]
\left[\begin{matrix}0\\ 1_e\,7_e\\ z\,z\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 2_e\,8_e\\ z\,z\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 3_e\,5_e\\ z\,z\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 4_e\,6_e\\ z\,z\end{matrix}\right]
= \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} A_7 \quad \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} B_7 \qquad (18e)
$$

$$
\left[\begin{matrix}0\\ 1_e\,8_e\\ x\,x\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 2_e\,7_e\\ x\,x\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 3_e\,6_e\\ x\,x\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 4_e\,5_e\\ x\,x\end{matrix}\right]
\left[\begin{matrix}0\\ 1_e\,8_e\\ y\,y\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 2_e\,7_e\\ y\,y\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 3_e\,6_e\\ y\,y\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 4_e\,5_e\\ y\,y\end{matrix}\right]
\left[\begin{matrix}0\\ 1_e\,8_e\\ z\,z\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 2_e\,7_e\\ z\,z\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 3_e\,6_e\\ z\,z\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}0\\ 4_e\,5_e\\ z\,z\end{matrix}\right]
= \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} A_8 \quad \frac{4\pi e^2 N^2}{\Delta} B_8
$$

Nach Tabelle 11 ist:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{r}^{l_1,l_2,l_3}_{1_s 7_x} &= \mathfrak{r}^{l_1-1,l_2,l_3}_{3_s 5_x} = \{-\tfrac{1}{2}+l_1,\ l_2,\ v+u+l_3\}, \\ \mathfrak{r}^{l_2,l_1,l_3}_{3_s 6_x} &= \mathfrak{r}^{l_2,l_1-1,l_3}_{4_s 5_x} = \{l_2,\ -\tfrac{1}{2}+l_1,\ v+u+l_3\}, \end{aligned}\right\} \tag{19a}$$

und folglich:

$$\varphi^{l_1,l_2,l_3}_{1_s 7_x} = \varphi^{l_1-1,l_2,l_3}_{3_s 5_x} = \varphi^{l_2,l_1,l_3}_{3_s 6_x} = \varphi^{l_2,l_1-1,l_3}_{4_s 5_x}. \tag{19b}$$

Aus (19a) und (19b) folgt beim Differenzieren:

$$(\varphi^{l_1,l_2,l_3}_{1_s 7_x})_{xx} = (\varphi^{l_1-1,l_2,l_3}_{3_s 5_x})_{xx} = (\varphi^{l_2,l_1,l_3}_{3_s 6_x})_{yy} = (\varphi^{l_2,l_1-1,l_3}_{4_s 5_x})_{yy}. \tag{19c}$$

Summiert man jetzt über alle Zellenindizes l, so bekommt man Gleichung (19).

In dieser Weise kann man fortfahren und alle Relationen (18)... (18e) verifizieren. Ihre Richtigkeit ist auch, und vielleicht am leichtesten, durch geometrische Betrachtungen einzusehen, indem man die Symmetrieeigenschaften des Gitters berücksichtigt und die Numerierung der Partikeln festhält.

Aufstellung und Vereinfachung der Bewegungsgleichungen für freie Schwingungen. Die Verrückungen der resonanzfähigen Elektronen seien $\mathfrak{u}^l_{k_s}$, die auf sie wirkenden Kräfte $\mathfrak{K}^l_{k_s}$. Dann lauten die Bewegungsgleichungen:

$$m_{k_s}\,\mathfrak{u}^l_{k_s} - \mathfrak{K}^l_{k_s} = 0. \tag{20}$$

Um die Kräfte $\mathfrak{K}^l_{k_s}$ zu berechnen, entwickeln wir die potentielle Energie des Gitters nach den Potenzen der Verrückungen $\mathfrak{u}^{l'}_{k'_s}$ der Elektronen [Enz. Gl. (18), (18') (18'')]:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \cdots \tag{21}$$

Die auf die Partikel $r^l_{k_s}$ wirkende Kraft ist [Enz. Gl. (19)]:

$$\mathfrak{K}^l_{k_s} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathfrak{u}^l_{k_s}} = -\frac{\partial \Phi_1}{\partial \mathfrak{u}^l_{k_s}} - \frac{\partial \Phi_2}{\partial \mathfrak{u}^l_{k_s}}. \tag{22}$$

Das erste Glied $-\dfrac{\partial \Phi_1}{\partial \mathfrak{u}^l_{k_s}}$ muß hier gleich Null sein, damit jede Partikel für $\mathfrak{u}^l_{k_s} = 0$ in der Gleichgewichtslage sei. Die Kraft $\mathfrak{K}^l_{k_s}$ muß daher als lineare Vektorfunktion der Verrückungen $\mathfrak{u}^{l'}_{k'_s}$ dargestellt werden können [Enz. Gl. (19')]:

$$\mathfrak{K}^l_{k_s x} = \sum_{k'_s} \mathop{\mathfrak{S}}_{l'} \sum_{y} (\varphi^{l-l'}_{k_s k'_s})_{xy}\, \mathfrak{u}^{l'}_{k'_s y}. \tag{23}$$

Alle diese Glieder sind nun mit Ausnahme des Gliedes

$$\sum_y (\varphi^0_{k_s k_s})_{x y}\, \mathfrak{u}^l_{k_s y}$$

definiert, d. h. die x-Komponente der Kraft, die auf das Elektron wirkt, wenn es für sich allein um $\mathfrak{u}^l_{k_s}$ verschoben wird. Diese Kraft ist dieselbe, wie diejenige, welche man bekommt, wenn alle übrigen Partikeln des Gitters um $-\mathfrak{u}^l_{k_s}$ verschoben werden.

Die Wirkung des Anions auf das ihm zugehörige N-fache Elektron $\mathfrak{r}^l_{k_s}$ setzen wir dabei als eine quasielastische Kraft an:

$$-m_{k_s}\omega_v^2\,\mathfrak{u}^l_{k_s}, \tag{23 a}$$

die das Elektron mit einer Eigenfrequenz $\nu_v = \dfrac{\omega_v}{2\pi}$ schwingen läßt. Die von den anderen Partikeln durch die Verschiebung $-\mathfrak{u}^l_{k_s}$ ausgeübte Kraft ist durch das früher entwickelte leicht auszudrücken, und es wird:

$$\sum_y (\varphi^0_{k_s k_s})_{x y}\, \mathfrak{u}^l_{k_s y} = -m_{k_s}\omega_v^2\,\mathfrak{u}^l_{k_s x} - \sum_y \mathfrak{u}^l_{k_s y} \sum'_{k'_s, a, x} \mathop{\mathfrak{S}}_{l'} (\varphi^{l-l'}_{k_s k'})_{x y}. \tag{23 b}$$

Die ganze auf das Elektron wirkende Kraft $K^l_{k_s}$ wird somit:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{K}_{k_s x} = &-m_{k_s}\omega_v^2\,\mathfrak{u}^l_{k_s x} - \sum_y \mathfrak{u}^l_{k_s y} \sum'_{k'_s, a, x} \mathop{\mathfrak{S}}_{l'} (\varphi^{l-l'}_{k_s k'_s, a, x})_{x y} \\ &+ \sum'_{k'_s} \mathop{\mathfrak{S}}_{l'} \sum_y (\varphi^{l-l'}_{k_s k'_s})_{x y}\, \mathfrak{u}^{l'}_{k'_s y}. \end{aligned}\right\} \tag{23 c}$$

Dabei ist für $k'_{s,a} = k_s$ bei der Summation $l' = l$ auszuschließen. Wir machen nun den Ansatz ebener Wellen:

$$\mathfrak{u}^l_{k_s} = \mathfrak{U}_k\, e^{-i\omega t}\, e^{i\tau(\mathfrak{k}\mathfrak{r}^l_{k_s})}, \qquad \tau = \frac{2\pi}{\lambda}, \tag{24}$$

oder, weil wir bei der Berechnung der Dispersion uns auf das konstante Glied in der Entwicklung von $e^{i\tau(\mathfrak{k}\mathfrak{r}^l_{k_s})}$ beschränken können:

$$u^l_{k_s} = \mathfrak{U}_k\, e^{-i\omega t}. \tag{24 a}$$

Führen wir dies in die Gleichung (23 c) ein, und beachten wir, daß alle $\begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix}$ für $x \neq y$ gleich Null sind, so lassen sich die Bewegungsgleichungen (20), indem wir $m_{k_s} = Nm$ setzen, folgendermaßen schreiben:

$$\left\{ Nm(\omega^2 - \omega_v^2) - \sum'_{k'_s, a, x} \begin{bmatrix} 0 \\ k_s\,k' \\ x\,x \end{bmatrix} \right\} \mathfrak{U}_{k x} + \sum'_{k'_s} \begin{bmatrix} 0 \\ k_s\,k' \\ x\,x \end{bmatrix} \mathfrak{U}_{k'_x} = 0. \tag{20 a}$$

Wir führen nun die Bezeichnungen ein:

$$\left.\begin{aligned} A &= A_1' + A_2 + \cdots + A_8, \quad B = B_1' + B_2 + \cdots + B_8, \\ C &= C_1 + C_2 + \cdots + C_8, \quad D = D_1 + D_2 + \cdots + D_8, \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

und bekommen, indem wir die Gleichungen (18) berücksichtigen:

$$\left\{N m (\omega^2 - \omega_\nu^2) - \frac{4\pi e^2}{\Delta} N(A - C)\right\} \mathfrak{U}_{kx} + \sum_{k_x'} \begin{bmatrix} 0 \\ k_x k' \\ x\ x \end{bmatrix} \mathfrak{U}_{k'x} = 0. \tag{20b}$$

Dividiert man durch $\frac{4\pi e^2}{\Delta} N^2$ und setzt:

$$\Omega = \frac{m \Delta \omega^2}{4\pi e^2 N}, \qquad \Omega_\nu = \frac{m \Delta \omega_\nu^2}{4\pi e^2 N}, \tag{25a}$$

so läßt sich die erste der Gleichungen schreiben:

$$\left(\Omega - \Omega_\nu + \frac{C - A}{N}\right) \mathfrak{U}_{1x} + A_1' \mathfrak{U}_{1x} + A_2 \mathfrak{U}_{2x} + \cdots + A_8 \mathfrak{U}_{8x} = 0. \tag{20c}$$

Wir setzen weiter:

$$\left.\begin{aligned} \Omega - \Omega_\nu + \frac{C - A}{N} + A_1' &= A_1, \\ \Omega - \Omega_\nu + \frac{D - B}{N} + B_1' &= B_1. \end{aligned}\right\} \tag{25b}$$

Dann kann man das Koeffizientenschema der Gleichungen wie folgt aufstellen:

$\mathfrak{U}_{1x}$ / $\mathfrak{U}_{1y}$	$\mathfrak{U}_{2x}$ / $\mathfrak{U}_{2y}$	$\mathfrak{U}_{3x}$ / $\mathfrak{U}_{4y}$	$\mathfrak{U}_{4x}$ / $\mathfrak{U}_{3y}$	$\mathfrak{U}_{5x}$ / $\mathfrak{U}_{5y}$	$\mathfrak{U}_{6x}$ / $\mathfrak{U}_{6y}$	$\mathfrak{U}_{7x}$ / $\mathfrak{U}_{8y}$	$\mathfrak{U}_{8x}$ / $\mathfrak{U}_{7y}$
A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8
A_2	A_1	A_4	A_3	A_6	A_5	A_8	A_7
A_3	A_4	A_1	A_2	A_7	A_8	A_5	A_6
A_4	A_3	A_2	A_1	A_8	A_7	A_6	A_5
A_5	A_6	A_7	A_8	A_1	A_2	A_3	A_4
A_6	A_5	A_8	A_7	A_2	A_1	A_4	A_3
A_7	A_8	A_5	A_6	A_3	A_4	A_1	A_2
A_8	A_7	A_6	A_5	A_4	A_3	A_2	A_1

(20d)

Dasselbe Koeffizientenschema bekommen wir für die $\mathfrak{U}_{kz}$ durch Vertauschung von allen A_k mit den B_k.

Lösung der Gleichungen. Die acht Gleichungen (20d) für die $\mathfrak{U}_{kx}$ können in die folgenden acht Gleichungen übergeführt werden:

$$\left.\begin{aligned}
&(A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 + A_7 + A_8)\\
&\quad(\mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} + \mathfrak{U}_{5x} + \mathfrak{U}_{6x} + \mathfrak{U}_{7x} + \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 + A_2 + A_3 + A_4 - A_5 - A_6 - A_7 - A_8)\\
&\quad(\mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} - \mathfrak{U}_{5x} - \mathfrak{U}_{6x} - \mathfrak{U}_{7x} - \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 + A_2 - A_3 - A_4 + A_5 + A_6 - A_7 - A_8)\\
&\quad(\mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} - \mathfrak{U}_{3x} - \mathfrak{U}_{4x} + \mathfrak{U}_{5x} + \mathfrak{U}_{6x} - \mathfrak{U}_{7x} - \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 + A_2 - A_3 - A_4 - A_5 - A_6 + A_7 + A_8)\\
&\quad(\mathfrak{U}_{1x} + \mathfrak{U}_{2x} - \mathfrak{U}_{3x} - \mathfrak{U}_{4x} - \mathfrak{U}_{5x} - \mathfrak{U}_{6x} + \mathfrak{U}_{7x} + \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 - A_2 + A_3 - A_4 + A_5 - A_6 + A_7 - A_8)\\
&\quad(\mathfrak{U}_{1x} - \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} - \mathfrak{U}_{4x} + \mathfrak{U}_{5x} - \mathfrak{U}_{6x} + \mathfrak{U}_{7x} - \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 - A_2 + A_3 - A_4 - A_5 + A_6 - A_7 + A_8)\\
&\quad(\mathfrak{U}_{1x} - \mathfrak{U}_{2x} + \mathfrak{U}_{3x} - \mathfrak{U}_{4x} - \mathfrak{U}_{5x} + \mathfrak{U}_{6x} - \mathfrak{U}_{7x} + \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 - A_2 - A_3 + A_4 + A_5 - A_6 - A_7 + A_8)\\
&\quad(\mathfrak{U}_{1x} - \mathfrak{U}_{2x} - \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} + \mathfrak{U}_{5x} - \mathfrak{U}_{6x} - \mathfrak{U}_{7x} + \mathfrak{U}_{8x}) = 0,\\
&(A_1 - A_2 - A_3 + A_4 - A_5 + A_6 + A_7 - A_8)\\
&\quad(\mathfrak{U}_{1x} - \mathfrak{U}_{2x} - \mathfrak{U}_{3x} + \mathfrak{U}_{4x} - \mathfrak{U}_{5x} + \mathfrak{U}_{6x} + \mathfrak{U}_{7x} - \mathfrak{U}_{8x}) = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (26\,a)$$

Für die $\mathfrak{U}_{ky}$ und die $\mathfrak{U}_{kz}$ schreiben wir nur die ersten Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
&(A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 + A_7 + A_8)\\
&\quad(\mathfrak{U}_{1y} + \mathfrak{U}_{2y} + \mathfrak{U}_{3y} + \mathfrak{U}_{4y} + \mathfrak{U}_{5y} + \mathfrak{U}_{6y} + \mathfrak{U}_{7y} + \mathfrak{U}_{8y}) = 0,
\end{aligned}\right\} \quad (26\,b)$$

$$\left.\begin{aligned}
&(B_1 + B_2 + B_3 + B_4 + B_5 + B_6 + B_7 + B_8)\\
&\quad(\mathfrak{U}_{1z} + \mathfrak{U}_{2z} + \mathfrak{U}_{3z} + \mathfrak{U}_{4z} + \mathfrak{U}_{5z} + \mathfrak{U}_{6z} + \mathfrak{U}_{7z} + \mathfrak{U}_{8z}) = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (26\,c)$$

Diese 24 Gleichungen sind dann und nur dann lösbar, wenn die Determinante der Gleichungen verschwindet. Das ist gleichbedeutend mit dem Nullwerden einer der ersten Klammern. Diese Bedingung ist erfüllt für 24 Werte von Ω, wovon 8 Doppelwurzeln sind. Von Bedeutung sind nur 3, entsprechend den Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 + A_7 + A_8 &= 0,\\
B_1 + B_2 + B_3 + B_4 + B_5 + B_6 + B_7 + B_8 &= 0.
\end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Die zugehörigen Wurzeln von Ω sind dann nach (25) und (25b)

$$\left.\begin{aligned}
\Omega_1 = \Omega_2 &= \Omega_v - \frac{(N-1)A + C}{N},\\
\Omega_3 &= \Omega_v - \frac{(N-1)B + D}{N}.
\end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Diese drei Werte von $\mathfrak{Q}$ entsprechen drei Lösungen von den U_k:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{I. } \mathfrak{U}_{1x}=\mathfrak{U}_{2x}=\cdots=\mathfrak{U}_{8x}=p_1,\ \mathfrak{U}_{1y}=\mathfrak{U}_{2y}=\cdots=\mathfrak{U}_{8y}=0,\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \mathfrak{U}_{1z}=\mathfrak{U}_{2z}=\cdots=\mathfrak{U}_{8z}=0,\\
&\text{II. } \mathfrak{U}_{1x}=\mathfrak{U}_{2x}=\cdots=\mathfrak{U}_{8x}=0,\ \mathfrak{U}_{1y}=\mathfrak{U}_{2y}=\cdots=\mathfrak{U}_{8y}=p_2,\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \mathfrak{U}_{1z}=\mathfrak{U}_{2z}=\cdots=\mathfrak{U}_{8z}=0,\\
&\text{III. } \mathfrak{U}_{1x}=\mathfrak{U}_{2x}=\cdots=\mathfrak{U}_{8x}=0,\ \mathfrak{U}_{1y}=\mathfrak{U}_{2y}=\cdots=\mathfrak{U}_{8y}=0,\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \mathfrak{U}_{1z}=\mathfrak{U}_{2z}=\cdots=\mathfrak{U}_{8z}=p_3.
\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Die anderen 21 Lösungen spielen für die Verhältnisse der Brechung gar keine Rolle, denn in diesen Fällen haben immer vier und vier der U_k entgegengesetzte Vorzeichen, und die zugehörigen Eigenmomente werden daher gleich Null.

Die drei Größen p_1, p_2, p_3 normieren wir jetzt so, daß die Bedingungen (112) der Enz. erfüllt sind. Das heißt:

$$p_1 = p_2 = p_3 = p = \frac{1}{\sqrt{8Nm}}. \tag{29a}$$

Die Brechungsindizes. In der Enzyklopädie ist gezeigt, wie man die Bewegungsgleichungen für erzwungene Schwingungen lösen kann, wenn die der freien Schwingungen gelöst sind. Für die Verhältnisse der Brechung gelangt man hierbei zu folgendem:

Jeder Eigenfrequenz ω_j bzw. $\mathfrak{Q}_j$ wird ein Vektor zugeordnet durch die Gleichung [Enz. Gl. (173)]:

$$\mathfrak{P}_j = \frac{1}{\Delta}\sum_k e_k \mathfrak{a}_{kj}. \tag{30}$$

Die $\mathfrak{a}_{kj}$ sind die normierten Eigenschwingungen, und die $\mathfrak{P}_j$ nennt man Eigenmomente.

Diese sind wir imstande zu berechnen. Es wird:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{P}_1 &= \frac{8Ne}{\Delta}\, p\, \mathfrak{i}_1 = \frac{e}{\Delta}\sqrt{\frac{8N}{m}}\,\mathfrak{i}_1,\\
\mathfrak{P}_2 &= \frac{8Ne}{\Delta}\, p\, \mathfrak{i}_2 = \frac{e}{\Delta}\sqrt{\frac{8N}{m}}\,\mathfrak{i}_2,\\
\mathfrak{P}_3 &= \frac{8Ne}{\Delta}\, p\, \mathfrak{i}_3 = \frac{e}{\Delta}\sqrt{\frac{8N}{m}}\,\mathfrak{i}_3.
\end{aligned}\right\} \tag{30a}$$

Wir können nun die optischen Hauptdielektrizitätskonstanten ε und ε' berechnen [Enz. Gl. (177') und (195)]:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon - 1 &= \frac{4\pi \Delta \mathfrak{P}_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2} = \frac{4\pi e^2 N}{\Delta m} \cdot \frac{8}{\omega_1^2 - \omega^2} = \frac{8}{\Omega_1 - \Omega}, \\ \varepsilon' - 1 &= \frac{4\pi \Delta \mathfrak{P}_3^2}{\omega_3^2 - \omega^2} = \frac{4\pi e^2 N}{\Delta m} \cdot \frac{8}{\omega_3^2 - \omega^2} = \frac{8}{\Omega_3 - \Omega}. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Die entsprechenden Hauptbrechungsindizes n und n' ($n^2 = \varepsilon$, $n'^2 = \varepsilon'$) sind durch folgende Gleichungen gegeben, indem wir die Werte von Ω_1 und Ω_3 nach (28) einführen:

$$\left.\begin{aligned} n^2 - 1 &= \frac{8}{\Omega_v - \frac{(N-1)A + C}{N} - \Omega}, \\ n'^2 - 1 &= \frac{8}{\Omega_v - \frac{(N-1)B + D}{N} - \Omega}. \end{aligned}\right\} \tag{31 a}$$

Andere Beziehungen zwischen den Potentialen. Unter dem „erregenden Potential" $\varphi_{k'}(\mathfrak{r})$ verstehen wir das Potential aller Gitterpunkte außer einem, den man als Basispunkt $\mathfrak{r}_{k'}$ wählt. Das „Selbstpotential" $\varphi_{k'}(\mathfrak{r}_{k'})$ für diesen Punkt ist der Wert des erregenden Potentials im Punkte $\mathfrak{r}_{k'}$ [Enz. Gl. (396), (396'), (429), (431)].

$$\left.\begin{aligned} \varphi_{k'}(\mathfrak{r}) &= e_{k'}\,\bar{\psi}(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_{k'}) + \sum_k{}' e_k\,\psi(\mathfrak{r} - \mathfrak{r}_k), \\ \varphi_{k'}(\mathfrak{r}_{k'}) &= e_{k'}\,\bar{\psi}(0) \qquad\quad + \sum_k{}' e_k\,\psi(\mathfrak{r}_{k\,k'}). \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

$\psi(\mathfrak{r})$ und $\bar{\psi}(\mathfrak{r})$ sind dreifache Fouriersche Reihen des Ortes, die den Differentialgleichungen gehorchen [Enz. Gl. (418'), (430)]:

$$\nabla^2 \psi = \frac{4\pi}{\Delta}, \qquad \nabla^2 \bar{\psi} = \frac{4\pi}{\Delta}. \tag{33}$$

Man hat nun [Enz. Gl. (105), (433 b)]

$$\begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,y \end{bmatrix} = e_k e_{k'} \frac{\partial^2 \psi(r_{k\,k'})}{\partial x\,\partial y}, \qquad \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k \\ x\,y \end{bmatrix}' = e_k^2 \frac{\partial^2 \bar{\psi}(0)}{\partial x\,\partial y}. \tag{34}$$

Aus (33) und (34) folgt:

$$\left.\begin{aligned} \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ x\,x \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ y\,y \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k' \\ z\,z \end{bmatrix} &= \frac{4\pi e_k e_{k'}}{\Delta}, \\ \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k \\ x\,x \end{bmatrix}' + \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k \\ y\,y \end{bmatrix}' + \begin{bmatrix} 0 \\ k\,k \\ z\,z \end{bmatrix}' &= \frac{4\pi e_k^2}{\Delta}, \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

und unter Berücksichtigung der Gleichungen (18):

$$\left.\begin{array}{ll} A_1' + A_1' + B_1' = 1, & C_1 + C_1 + D_1 = 1, \\ A_2 + A_2 + B_2 = 1, & C_2 + C_2 + D_2 = 1, \\ A_3 + A_4 + B_3 = 1, & C_3 + C_4 + D_3 = 1, \\ A_4 + A_3 + B_4 = 1, & C_4 + C_3 + D_4 = 1, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots & \cdots\cdots\cdots\cdots \\ A_8 + A_7 + B_8 = 1 & C_8 + C_7 + D_8 = 1 \\ \hline 2A + B = 8 & 2C + D = 8 \end{array}\right\} \quad (36)$$

und es ist somit nur nötig, die zwei Größen B und D aus der Gitterstruktur zu berechnen.

Numerische Berechnung von B und D. Nach den Gleichungen (18), (25) und (34) sind:

$$\left.\begin{aligned} B &= \frac{\Delta}{4\pi}\frac{\partial^2 \bar{\psi}(0)}{\partial z^2} + \frac{\Delta}{4\pi}{\sum_{k_\varepsilon}}' \frac{\partial^2 \psi(\mathfrak{r}_{k_\varepsilon k_\varepsilon'})}{\partial z^2}, \\ D &= \frac{\Delta}{4\pi}\sum_{k_\varepsilon}\frac{\partial^2 \psi(\mathfrak{r}_{k_\varepsilon k_\varkappa'})}{\partial z^2}. \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

ψ und $\bar{\psi}$ sind, wie gesagt, Fouriersche Reihen [Enz. Gl. (418), (430)]:

$$\psi = \frac{4\pi}{\Delta}{\sum_l}' \frac{e^{i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r})}}{|\mathfrak{q}^l|^2}, \qquad \bar{\psi} = \psi - \frac{1}{r}, \quad (38)$$

wo $\mathfrak{q}^l = 2\pi(l_1 \mathfrak{b}_1 + l_2 \mathfrak{b}_2 + l_3 \mathfrak{b}_3)$ ist. $\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$, $\mathfrak{b}_3$ sind die Grundvektoren des reziproken Gitters [Enz. Gl. (415), (416), (416')].

Diese schlecht konvergierenden Reihen lassen sich jetzt, wie Ewald gezeigt hat, in je zwei gut konvergierende Reihen umformen [Enz. Gl. (419), (427), (430')]:

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \psi_1 + \psi_2, & \bar{\psi} &= \bar{\psi}_1 + \bar{\psi}_2, \\ \psi_1 &= \frac{4\pi}{\Delta}{\sum_l}' \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}|^2 + i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r})}}{|\mathfrak{q}^l|^2}, & \psi_2 &= {\sum_l}' \frac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|} - \frac{\pi}{\Delta\varepsilon^2}, \\ \bar{\psi}_1 &= \psi_1 - \frac{F(\varepsilon r)}{r}, & \bar{\psi}_2 &= {\sum_l}' \frac{G(\varepsilon|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|)}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|} - \frac{\pi}{\Delta\varepsilon^2}. \end{aligned}\right\} \quad (39)$$

Dabei ist F die Gaußsche Fehlerfunktion [Enz. Gl. (426), (426')]:

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-\alpha^2} d\alpha, \qquad G(x) = 1 - F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_x^\infty e^{-\alpha^2} d\alpha. \quad (40)$$

Es ist nun vorteilhaft, $F(x)$ und $G(x)$ in Reihen zu entwickeln:

$$\left.\begin{aligned} F(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \left\{1 - \frac{\alpha^2}{1} + \frac{\alpha^4}{1.2} - \cdots\right\} d\alpha \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(x - \frac{x^3}{1.3} + \frac{x^5}{1.2.5} - \cdots\right). \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Also ist:

$$\left.\begin{aligned} \frac{F(\varepsilon r)}{r} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\varepsilon - \frac{r^2}{1.3}\varepsilon^3 + \frac{r^4}{1.2.5}\varepsilon^5 - \cdots\right), \\ r &= 0. \end{aligned}\right\}$$

und daher:

$$\frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2}\left(\frac{F(\varepsilon r)}{r}\right) = -\frac{4\varepsilon^3}{3\sqrt{\pi}}. \tag{42}$$

$G(x)$ kann man durch partielle Integration in die folgende Reihe überführen, wovon in der Enz. nur das erste Glied mitgenommen ist:

$$G(x) = \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}}\left[1 - \frac{1}{2x^2} + 1.3\left(\frac{1}{2x^2}\right)^2 - 1.3.5\left(\frac{1}{2x^2}\right)^3 + 1.3.5.7\left(\frac{1}{2x^2}\right)^4 - \cdots\right]. \tag{43}$$

Nun ist:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\frac{G(\varepsilon r)}{r}\right) = \frac{4\varepsilon^3}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{z^2}{r^3}e^{-\varepsilon^2 r^2} + \left(3\frac{z^2}{r^3} - 1\right)\left(\frac{e^{-\varepsilon^2 r^2}}{2\varepsilon^2 r^2} + \frac{G(\varepsilon r)\sqrt{\pi}}{4\varepsilon^3 r^3}\right)\right]. \tag{44}$$

Führt man in diesen Ausdruck die Reihenentwicklung für $G(\varepsilon r)$ ein, so bekommt man:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\frac{G(\varepsilon r)}{r}\right) = \frac{4\varepsilon^3}{\sqrt{\pi}}[\gamma^2 + (3\gamma^2 - 1)(\eta + \eta^2 - \eta^3 + 1.3\,\eta^4 - 1.3.5\,\eta^5 + 1.3.5.7\,\eta^6 - \cdots)]e^{-\varepsilon^2 r^2}, \tag{44a}$$

wo

$$\eta = \frac{1}{2\varepsilon^2 r^2} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{z}{r}$$

sind.

Beim Differenzieren von ψ_1 nach z bekommen wir:

$$\frac{\partial^2 \psi(\mathfrak{r}_{kk'})}{\partial z^2} = -\frac{4\pi}{\Delta}\sum_l{}' \frac{(\mathfrak{q}_z^l)^2}{|\mathfrak{q}^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{kk'})}. \tag{45}$$

Entsprechend der Aufspaltung von ψ und $\bar{\psi}$ setzen wir nun $B = B^{(1)} + B^{(2)}$ und $D = D^{(1)} + D^{(2)}$ und bekommen nach (37) und (29):

$$\left.\begin{aligned} B^{(1)} &= -\sum_l{}' \frac{(q_z^l)^2}{|q^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2} \sum_{k_\varepsilon} e^{i(q^l r_{k_\varepsilon k_\varepsilon'})} - \frac{\Delta\varepsilon^3}{3\pi^{3/2}}, \\ D^{(1)} &= -\sum_l{}' \frac{(q_z^l)^2}{|q^l|^2} e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|q^l|^2} \sum_{k_\varepsilon} e^{i(q^l r_{k_\varepsilon k_x'})}. \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

$$\left.\begin{aligned} B^{(2)} &= \frac{\Delta\varepsilon^3}{\pi^{3/2}} \sum_{(r^l_{k_\varepsilon k_\varepsilon'})}{}' \left[\gamma^2 + (3\gamma^2-1)\left(\eta + \eta^2 - \frac{\eta^3}{1} + \frac{\eta^4}{1.3} - \cdots\right)\right] e^{-\varepsilon^2 |r^l_{k_\varepsilon k_\varepsilon'}|^2}, \\ D^{(2)} &= \frac{\Delta\varepsilon^3}{\pi^{3/2}} \sum_{(r^l_{k_\varepsilon k_x'})} \left[\gamma^2 + (3\gamma^2-1)\left(\eta^2 + \eta^2 - \frac{\eta^3}{1} + \frac{\eta^4}{1.3} - \cdots\right)\right] e^{-\varepsilon^2 |r^l_{k_\varepsilon k_x'}|^2} \end{aligned}\right\} \tag{46a}$$

Hier ist im letzten Ausdruck für $D^{(2)}$ die Summation über alle k und alle l, d. h. über alle $r^l_{k_\varepsilon k_x'}$ bei festgehaltenem k_x' zu erstrecken, im ersten Ausdruck für $B^{(2)}$ über alle $r^l_{k_\varepsilon k_\varepsilon'}$ mit Ausnahme von $r^l_{k_\varepsilon k_\varepsilon'} = 0$.

Um nun B und D als Funktionen der Gitterparameter α und β zu erhalten, verfahren wir in folgender Weise: Wir wählen $k_\varepsilon' = 1_\varepsilon$ und summieren über das ihm zugehörige flächenzentrierte Gitter, das heißt 1_ε, 2_ε, 3_ε, 4_ε. Diese Summe ist unabhängig von den Parameterverschiebungen. Wir nennen sie $W'(0)$ und haben [siehe Gleichung (18), (18a), (18b)]:

$$W'(0) = B_1' + B_2 + B_3 + B_4. \tag{47}$$

Sodann summieren wir über das andere flächenzentrierte Gitter 5_ε, 6_ε, 7_ε, 8_ε und nennen diese Summe, die nur von der relativen Verschiebung 2_β der zwei flächenzentrierten Gitter abhängt, $W(2\beta)$, wo also:

$$W(2\beta) = B_5 + B_6 + B_7 + B_8 \tag{47a}$$

ist.

In gleicher Weise setzen wir $k_x' = 1_x$ und summieren partiell über die zwei flächenzentrierten Elektronengitter. Die gegenseitigen Verschiebungen der Gitter sind nun $180^0 + \alpha - \beta$ und $180^0 - \alpha - \beta$, und wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} W(180 + \alpha - \beta) &= D_1 + D_2 + D_3 + D_4, \\ W(180 - \alpha - \beta) &= D_5 + D_6 + D_7 + D_8. \end{aligned}\right\} \tag{47b}$$

Die Größen B und D drücken sich also mit Hilfe dieser Funktion $W(\xi)$ so aus:

$$\left.\begin{aligned} B &= W'(0) + W(2\beta), \\ D &= W(180 + \alpha - \beta) + W(180 - \alpha - \beta). \end{aligned}\right\} \quad (48)$$

Die einzige Vereinfachung bei meiner Berechnung ist, daß ich das Achsenverhältnis c/a gleich $\sqrt{3} = 1{,}732$ gesetzt habe. Das kristallanalytisch bestimmte ist, wie Tabelle 1 zeigt, ein wenig kleiner, die kristallographisch bestimmten ein wenig größer. Der dadurch gemachte Fehler ist sicher sehr klein, die Berechnung wird aber bedeutend erleichtert.

In den Ausdrücken für $B^{(1)}$ und $D^{(1)}$ Gleichung (46) werden die Summen $\sum_{k_i} e^{i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{k_i k_i'})}$ und $\sum_{k_i} e^{i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r}_{k_i k_x'})}$ gleich Null für gemischte Zahlen l_1, l_2, l_3. Ungemischte Zahlen l_1, l_2, l_3 geben dem Strukturfaktor ähnliche Ausdrücke. Daher ist nur über solche l zu summieren. Wegen dieser Vereinfachung ist es vorteilhaft, ε verhältnismäßig groß zu wählen, um die Reihen $B^{(2)}$ und $D^{(2)}$ stark konvergierend zu machen. Setzt man z. B. $\varepsilon = \frac{2\sqrt{\pi}}{a}$, so sind die Reihen $B^{(1)}$ und $D^{(1)}$ noch gut konvergent, während man sich für die Reihen $B^{(2)}$ und $D^{(2)}$ auf ein paar der ersten Glieder beschränken darf.

Die Berechnungen von $W'(0)$ und $W(\xi)$ gaben nun folgende Resultate:

$$W'(0) = 0{,}4235.$$

$\xi =$	75°	90°	105°	120°	150°	165°	180°
$W(\xi) =$	7,3109	4,8706	3,3058	1,9717	− 0,8418	− 1,9535	− 2,3880

(49)

Die Gestalt dieser Funktion $W(\xi)$ ist in dem Diagramm, Fig. 6, dargestellt.

Für die Zwischenräume kann man die Funktion hinreichend genau darstellen, indem man durch drei aufeinanderfolgende Punkte der Kurve Parabeln legt. Es ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} 75^0 < \xi < 90^0 \quad W(\xi) &= 4{,}8706 + 0{,}13351\,(90 - \xi) \\ &\quad + 0{,}001964\,(90 - \xi)^2, \\ 90^0 < \xi < 120^0 \quad W(\xi) &= 3{,}3058 + 0{,}09663\,(105 - \xi) \\ &\quad + 0{,}000513\,(105 - \xi)^2, \\ 165^0 < \xi < 180^0 \quad W(\xi) &= -2{,}3880 + 0{,}001931\,(180 - \xi)^2. \end{aligned}\right\} \quad (50)$$

Numerische Berechnung der Brechungsindizes. In den Formeln (31 b) haben wir noch zwei Größen N und Ω_r zu bestimmen.

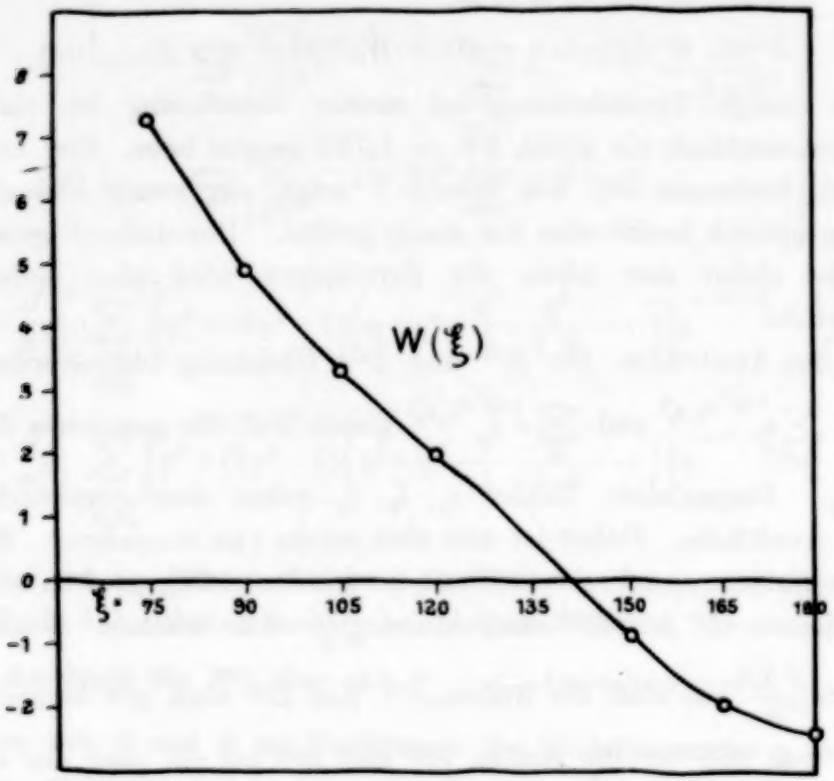


Fig. 6.

Ω ist nämlich von N nach der Gleichung (25a) abhängig. Führen wir statt ω die Wellenlänge im Vakuum $\lambda_0 = \frac{c}{\nu} = \frac{2\pi c}{\omega}$ ein, so bekommen wir:

$$\Omega = \frac{\pi m \Delta c^2}{e^2 N \lambda_0^2} = 48{,}24 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{1}{N \lambda_0^2} \cdot \tag{51}$$

N läßt sich nun bestimmen durch die Forderung, daß n mit dem experimentellen Wert für zwei Spektrallinien, z. B. Li und Tl, zusammenfallen soll. Man bekommt dann:

$$N = 4{,}68.$$

Dasselbe Verfahren für n' liefert:

$$N = 4{,}71.$$

Man bekommt also für N keine ganze Zahl. Dies muß dahin gedeutet werden, daß nicht alle Resonanzelektronen mit derselben quasielastischen Kraft gebunden sind. Als erste Näherung habe ich dies

jedoch angenommen und $N = 5$ gesetzt. Die richtige Größe der Doppelbrechung bekommt man nun, wie ich in einer früheren Mitteilung[1]) angegeben habe, wenn man die Parameter wählt: $\alpha = 45^0$, $\beta = 54{,}30^0$. Da der Wert $\alpha = 42^0$ nach den Röntgenaufnahmen richtiger scheint, so habe ich jetzt mit diesem Wert gerechnet. Dann ist der andere Parameter scharf zu fixieren. Die beste Übereinstimmung ergibt sich bei $\beta = 52{,}70^0$. Dann ist nach (48) und (50):

$$\left.\begin{aligned} B &= W'(0) + W(105{,}4) &&= 3{,}6909,\\ D &= W(169{,}3) + W(85{,}3) &&= 3{,}3749,\\ \frac{(N-1)B + D}{N} &= \frac{4B + D}{5} &&= 3{,}6277,\\ \frac{(N-1)A + C}{N} &= \frac{4A + C}{5} &&= 2{,}1861, \end{aligned}\right\} \qquad (48a)$$

und also nach (31a):

$$\left.\begin{aligned} n^2 - 1 &= \frac{8}{\Omega_v - 2{,}1861 - \Omega},\\ n'^2 - 1 &= \frac{8}{\Omega_v - 3{,}6277 - \Omega}. \end{aligned}\right\} \qquad (52)$$

Das beste Resultat ergibt sich bei $\Omega_v = 5{,}2227$. Die Tabelle 12 verzeichnet die Werte von Ω für Li-, Na- und Tl-Licht, und die Tabelle 13 die berechneten und beobachteten Werte von n und n' für diese Spektrallinien.

Tabelle 12.

Linie	$\lambda_0 10^8$	$\Omega = 48{,}24 \cdot 10^{-10} \frac{1}{5\lambda_0^2}$
Li . . .	6708	0,2144
Na (D_2) .	5890	0,2781
Tl . . .	5350	0,3371

Tabelle 13.

Linie	n		n'	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
Li	1,9582	1,9556	2,6066	2,6006
Na . . .	1,9749	1,9733	2,6599	2,6559
Tl	1,9908	1,9908	2,7129	2,7129

[1]) Phys. ZS. **26**, 22, 1925.

Zweite Näherung. Wie man aus der Tabelle 13 ersieht, ist es gelungen, durch geeignete Wahl des Cl-Parameters β die richtige Größe der Doppelbrechung für eine einzelne Spektrallinie (Tl) zu berechnen. Der Anstieg der Dispersionskurven mit der Frequenz ist jedoch nicht ganz der richtige. Die Dispersion entspricht der Zahl 4,7 der Resonanzelektronen, nicht 5, wie bei der Rechnung angenommen wurde. Um nun auch in dieser Hinsicht Übereinstimmung zu erreichen, habe ich folgende Annahme gemacht. Die Zahl der Resonanzelektronen sei 5. Vier von diesen sind an das Cl-Ion mit derselben quasielastischen Kraft gebunden. Das fünfte Elektron muß bedeutend fester gebunden sein. In der früher erwähnten Mitteilung war auch dies Elektron als an das Cl-Ion gebunden gedacht. Hier habe ich angenommen, daß es dem Hg-Ion gehört. In Wirklichkeit lassen sich aus der Atomstruktur Gründe für eine solche Annahme anführen.

Ich werde hier nicht alle nötigen Rechnungen durchführen. Wir haben ja nun im ganzen in der Elementarzelle 16 schwingungsfähige Partikeln statt 8 zu berücksichtigen, und bekommen daher 48 Gleichungen, die zu lösen sind. Von den 48 Lösungen dieser Gleichungen sind nur 6 von Bedeutung, denn wie früher entsprechen die anderen 42 Lösungen Eigenschwingungen in entgegengesetzten Richtungen von je zwei Hälften der Partikeln. Wir nennen wie früher die Amplituden der vierfachen Elektronen im Cl-Ion $\mathfrak{u}_k$, die der einfachen Elektronen im Hg-Ion $\mathfrak{v}_k$. Für die in Betracht kommenden Eigenschwingungen können wir setzen:

$$\mathfrak{u}_1 = \mathfrak{u}_2 = \cdots = \mathfrak{u}_k = \cdots = \mathfrak{u}_8,$$
$$\mathfrak{v}_1 = \mathfrak{v}_2 = \cdots = \mathfrak{v}_k = \cdots = \mathfrak{v}_8.$$

Wir führen nun die neuen Bezeichnungen ein:

$$\left.\begin{aligned} \sum_k \begin{bmatrix} 0 \\ k_x k'_x \\ x\,x \end{bmatrix} &= \frac{4\pi e^2}{\Delta} E, \\ \sum_k \begin{bmatrix} 0 \\ k_x k'_x \\ z\,z \end{bmatrix} &= \frac{4\pi e^2}{\Delta} F. \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

Für die Größen E und F gelten die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} 2E + F &= 8, \\ F &= W'(0) + W'(2\alpha). \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Für die Bestimmung von $\mathfrak{U}_k$ und $\mathfrak{V}_k$ bekommen wir die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}\left(\Omega - \Omega_{v1} + \frac{3A + C}{5}\right)\mathfrak{U}_{kx} + \frac{C}{5}\mathfrak{V}_{kx} &= 0,\\ \left(\Omega - \Omega_{v2} + \frac{2E - C}{5}\right)\mathfrak{V}_{kx} + \frac{4C}{5}\mathfrak{U}_{kx} &= 0,\end{aligned}\right\} \tag{55}$$

$$\left.\begin{aligned}\left(\Omega - \Omega_{v1} + \frac{3B + D}{5}\right)\mathfrak{U}_{kz} + \frac{D}{5}\mathfrak{V}_{kz} &= 0,\\ \left(\Omega - \Omega_{v2} + \frac{2F - D}{5}\right)\mathfrak{V}_{kz} + \frac{4D}{5}\mathfrak{U}_{kz} &= 0,\end{aligned}\right\} \tag{55a}$$

und dieselben Gleichungen wie (55) für $\mathfrak{u}_{ky}$ und $\mathfrak{v}_{ky}$. Ω_{v1} und Ω_{v2} repräsentieren die quasielastischen Kräfte der Resonanzelektronen im Cl- bzw. Hg-Ion und sind durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}\Omega_{v1} &= \frac{\Delta m \omega_{v1}^2}{4\pi e^2 . 5},\\ \Omega_{v2} &= \frac{\Delta m \omega_{v2}^2}{4\pi e^2 . 5}\end{aligned}\right\} \tag{55b}$$

gegeben, wo $-4 m \omega_{v1}^2$ und $-m \omega_{v2}^2$ die quasielastischen Kräfte der Resonanzelektronen im Cl- bzw. Hg-Ion sind.

Die Gleichungen (55) für $\mathfrak{u}_{kx}$ und $\mathfrak{v}_{kx}$ sind lösbar, wenn die Determinante verschwindet. Das ist der Fall für zwei Werte von Ω, die wir Ω_1 und Ω_2 nennen. Wir setzen:

$$\left.\begin{aligned}\Omega - \Omega_{v1} + \frac{3A + C}{5} &= \alpha,\\ \Omega - \Omega_{v2} + \frac{2E - C}{5} &= \alpha - \beta.\end{aligned}\right\} \tag{56}$$

(Die Einführung von α und β wird wohl hier zu keiner Verwechslung mit den Gitterparametern α und β Anlaß geben.)

Das Verschwinden der Determinante liefert die Gleichung

$$\alpha^2 - \beta\alpha - \frac{4C^2}{25} = 0. \tag{57}$$

Die Lösungen dieser Gleichungen nennen wir α_1 und α_2. Sie sind verbunden durch die Gleichung:

$$\alpha_1 \alpha_2 = -\frac{4C^2}{25}. \tag{58}$$

Die entsprechenden Werte von Ω sind:

$$\left.\begin{aligned}\Omega_1 &= \Omega_{v1} - \frac{3A + C}{5} + \alpha_1,\\ \Omega_2 &= \Omega_{v1} - \frac{3A + C}{5} + \alpha_2.\end{aligned}\right\} \tag{59}$$

Setzen wir nun diese Werte von Ω in die erste der Gleichungen (55) ein, und nennen wir die normierten Eigenlösungen $\mathfrak{U}_{kx} = p$ und $\mathfrak{V}_{kx} = q$, so bekommen wir die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{I.}\quad \alpha_1 p_1 + \frac{C}{5} q_1 = 0, \quad \text{wenn} \quad \Omega = \Omega_1 \\ &\text{und} \\ &\text{II.}\quad \alpha_2 p_2 + \frac{C}{5} q_2 = 0, \quad \text{wenn} \quad \Omega = \Omega_2 \end{aligned}\right\} \tag{60}$$

oder indem wir setzen:

$$k = -\frac{5\alpha_1}{2C} = \frac{2C}{5\alpha_2}, \tag{58a}$$

$$\left.\begin{aligned} &\text{I.}\quad 2kp_1 - q_1 = 0, \\ &\text{II.}\quad 2p_2 + kq_2 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{60a}$$

Die Gleichungen (60a) und gleichzeitig die Normierungsgleichungen [Enz. Gl. (112)] erfüllen wir, indem wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= \frac{1}{\sqrt{32\,m\,(1+k^2)}}, \qquad q_1 = \frac{2k}{\sqrt{32\,m\,(1+k^2)}}, \\ p_2 &= \frac{-k}{\sqrt{32\,m\,(1+k^2)}}, \qquad q_2 = \frac{2}{\sqrt{32\,m\,(1+k^2)}}. \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

Die zugehörigen Eigenmomente werden [Enz. Gl. (173)]:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}_1 &= \frac{8e}{\Delta}\frac{4+2k}{\sqrt{32\,m\,(1+k^2)}}, \\ \mathfrak{P}_2 &= \frac{8e}{\Delta}\frac{2-4k}{\sqrt{32\,m\,(1+k^2)}}. \end{aligned}\right\} \tag{62}$$

Der Brechungsindex n bestimmt sich nun durch die Gleichung [Enz. Gl. (177')]:

$$n^2 - 1 = \frac{4\pi\Delta\mathfrak{P}_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2} + \frac{4\pi\Delta\mathfrak{P}_2^2}{\omega_2^2 - \omega^2}, \tag{63}$$

welche mit den früheren Abkürzungen in die folgende übergeht:

$$n^2 - 1 = \frac{\frac{32\left(1+\frac{k}{2}\right)^2}{5\quad 1+k^2}}{\Omega_1 - \Omega} + \frac{\frac{8}{5}\frac{(1-2k^2)}{1+k^2}}{\Omega_2 - \Omega} \tag{63a}$$

und weiter, unter Berücksichtigung von (59) und durch einiges Umrechnen, sich schreiben läßt:

$$n^2 - 1 = \frac{8 - \frac{8}{5}\frac{(1-2k)^2}{1+k^2}}{\Omega_{v1} - \frac{3A+C}{5} + \alpha_1 - \Omega} + \frac{\frac{8}{5}\frac{(1-2k)^2}{1+k^2}}{\Omega_{v2} - \frac{3A+C}{5} + \alpha_2 - \Omega}. \tag{63b}$$

Die Gleichung für n' bekommt man, wenn man in dieser Gleichung A, C, α_1, α_2, k durch B, D, α_1', α_2', k' ersetzt. Die drei letzten Größen bestimmen sich aus den (56), (57), (58a) analogen Gleichungen.

α_1, α_2, k, α_1', α_2', k' sind Funktionen der Differenz $\Omega_{r2} - \Omega_{r1}$ und der Gitterpotentiale B, D, F. Eine grobe Näherungsrechnung zeigt, daß n' ungefähr die richtige Abhängigkeit von der Wellenlänge bekommt, wenn man $k' = 0{,}18$ setzt. Um die richtige Größe der Doppelbrechung beizubehalten, ist dann eine kleine Abänderung des Cl-Parameters β nötig. Die beste Übereinstimmung ergibt sich bei $\beta = 52{,}50^0$.

Die Gitterpotentiale werden dann:

$$\left.\begin{aligned} B &= W'(0) + W(105) &&= 3{,}7293, \\ D &= W(169{,}5) + W(85{,}5) &&= 3{,}3361, \\ F &= W'(0) + W(84) &&= 6{,}1659. \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

Um den Wert $k' = 0{,}18$ zu erhalten, müssen wir zugleich setzen:

$$\Omega_{r2} - \Omega_{r1} = 6{,}1045. \tag{65}$$

Dann wird:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= -0{,}1084, & \alpha_1' &= -0{,}2402, \\ \alpha_2 &= 8{,}0234, & \alpha_2' &= 7{,}4136, \\ k &= 0{,}1162, & k' &= 0{,}18 \end{aligned}\right\} \tag{66}$$

und die Dispersionsgleichungen lassen sich schreiben:

$$\left.\begin{aligned} n^2 - 1 &= \frac{7{,}0699}{\Omega_{r1} - 1{,}8560 - \Omega} + \frac{0{,}9301}{\Omega_{r1} + 6{,}2758 - \Omega}, \\ n'^2 - 1 &= \frac{7{,}3652}{\Omega_{r1} - 3{,}1450 - \Omega} + \frac{0{,}6348}{\Omega_{r1} + 4{,}5088 - \Omega}. \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

Die beste Übereinstimmung ergibt sich, wenn man

$$\left.\begin{aligned} \Omega_{r1} &= 4{,}6532 \\ \Omega_{r2} &= 10{,}7577. \end{aligned}\right\} \tag{68}$$

setzt. Dann ist nach (65)

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 13 aufgeführt. Die berechneten Werte der Brechungsindizes schließen sich nahe an die beobachteten an und liegen sicher innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen.

Linie	n		n'	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
Li	1,9555	1,9556	2,6007	2,6006
Na	1,9732	1,9733	2,6568	2,6559
Tl	1,9904	1,9908	2,7130	2,7129

Es wäre natürlich von großem Interesse, wenn die Messungen der Brechungsindizes von Hg_2Cl_2 weiter gegen den violetten und ultravioletten Teil des Spektrums ausgedehnt wären. Man könnte dann sehen, wie weit meine Formeln ausreichen, um die Verhältnisse der Brechung in ihrer vollen Ausdehnung richtig wiederzugeben.

Man muß erstaunen über die starke Abhängigkeit der Doppelbrechung von dem Cl-Parameter β, d. h. der Lage der Atome, die die Hauptmasse der Dispersionselektronen tragen. Die Doppelbrechung fordert also für diese Atome eine weit genauere Parameterangabe, als man sie durch Röntgenanalyse erreichen kann. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß man mit Hilfe der Doppelbrechung viele tetragonale und hexagonale Kristallstrukturen kontrollieren und die Parameterbestimmungen verbessern kann, vorausgesetzt, daß die Strukturangaben in ihren Hauptzügen richtig sind.

Zusammenfassung.

1. Das Gitter von Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2 und Hg_2J_2 ist gefunden. Es enthält zwei flächenzentrierte Hg-Gitter und zwei flächenzentrierte Halogengitter, die unter Beibehaltung der ditetragonal-bipyramidalen Symmetrie längs der tetragonalen Achse gegeneinander verschoben sind.

2. Die Doppelbrechung ist auf Grund der gefundenen Struktur berechnet und stimmt mit der beobachteten überein, wenn man annimmt, daß die meisten Resonanzelektronen dem negativen Cl-Ion angehören.

3. Die Doppelbrechung ist von den Verschiebungen der Atome im Gitter stark abhängig und erlaubt daher eine sehr genaue Parameterbestimmung.

Diese Arbeit ist im Physikalischen Institut in Oslo ausgeführt. Dabei hat mich Herr Prof. L. Vegard in vorzüglicher Weise unterstützt, indem er die nötige Apparatur zu meiner Verfügung gestellt und die Arbeit mit großem Interesse verfolgt hat. Ich nehme daher gern die Gelegenheit wahr, ihm meinen besten Dank auszusprechen. Auch bin ich dem Nansenfond, der mich durch Bewilligung von Geldmitteln unterstützt hat, zu Dank verpflichtet.

Oslo, Physikalisches Institut, März 1926.

Die Intensitätsverhältnisse der $(2s-2p)$-Kombinationen des Neonspektrums unter verschiedenen Anregungsbedingungen.

Von **H. B. Dorgelo** und **W. de Groot** in Eindhoven.

(Eingegangen am 21. März 1926.)

Die früher an einer Säulenentladung gemessenen Intensitätsverhältnisse der $(2s-2p)$-Kombinationen des Neons werden besprochen. Dieselben Kombinationen wurden unter verschiedenen Anregungsbedingungen (Säule, Glimmlicht, Elektronenstoß 23,5 Volt, Resonanzlicht) gemessen. Es zeigte sich, daß das Verhältnis der Intensitäten $(2s_x-2p_k):(2s_y-2p_k):(2s_z-2p_k)\ldots$ für jedes k unter allen untersuchten Bedingungen gleich, das Verhältnis $(2s_m-2p_x):(2s_m-2p_y):(2s_m-2p_z)\ldots$ dagegen in jedem Falle anders war.

§ 1. Vor einigen Monaten hat der eine von uns [1]) die Intensitätsverhältnisse im Spektrum der positiven Säule in Neon gemessen und auf das Erfülltsein einer gewissen komplizierten Summenregel hingewiesen. Nachher hat R. de L. Kronig [2]) eine Formel für die Intensitätsverhältnisse der Multipletts höherer Stufe abgeleitet und gezeigt, daß zwischen den nach dieser Formel berechneten und den beobachteten Werten eine gute Übereinstimmung besteht.

Kronig läßt die Interkombinationslinien außer Betracht. Sein Befund deckt sich somit nicht ganz mit der obengenannten empirischen Regel. Wir wenden uns weiter dem Kronigschen Befund zu: hierbei sollte man sich über die gute Übereinstimmung nicht nur deshalb wundern, weil die $2s-2p$-Kombinationen des Neons nicht den zwei Bedingungen genügen, die bei der Ableitung der theoretischen Formel vorausgesetzt wurden, nämlich:

1. $\Delta\nu \ll \nu$, d. h. die Multiplettaufspaltung soll klein sein gegen die mittlere Frequenz der Linien;
2. $\omega_L \gg \omega_J$, d. h. die Frequenzunterschiede, die verschiedenen Werten von J bei konstantem L entsprechen, sollten klein sein gegenüber den Frequenzunterschieden, die verschiedenen L-Werten entsprechen,

---

[1]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.
[2]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **33**, 261, 1925.

sondern auch, weil bei der Ableitung der Formel eine weitere Voraussetzung gemacht wurde:

3. Die Verteilung der Atome auf die verschiedenen Zustände eines Termmultipletts soll proportional den statistischen Gewichten dieser Zustände sein.

Es ist ja schwer einzusehen, warum diese letzte Bedingung in der Säulenentladung gerade erfüllt sein sollte. So wurde z. B. als sicher festgestellt, daß die relative Intensität der gelben Neonlinie 5852 ($2s_2 - 2p_1$) in einer Säulenentladung in Neon bei niedrigem Druck erheblich größer ist als im mitgeteilten Falle, so daß wir hier schon sicher einen Fall vor uns haben, in dem die theoretische Formel nicht erfüllt ist.

Ein extremes Beispiel einer Entladung, die der Voraussetzung 3 nicht genügt, haben wir in der Anregung durch Elektronen konstanter Geschwindigkeit. Man kann diese Geschwindigkeit ja so wählen, daß ein Teil der Linien aus dem Spektrum herausfällt [1]). Wir sehen uns daher genötigt, es als einen Zufall zu betrachten, daß die Intensitätsverhältnisse in der Säulenentladung sich so eng an die dritte Voraussetzung Kronigs anschließen.

§ 2. Es lag nahe, die Intensitätsverhältnisse in anderen Fällen zu untersuchen und mit denen in der Säule zu vergleichen. Dabei wird man sich unmittelbar die folgende Frage stellen: Was werden die unter verschiedenen Anregungsbedingungen auftretenden Spektren gemeinsam haben? Die am nächsten liegende Erwartung war unseres Erachtens diese: Unter allen Umständen werden die durch Kombination von einem bestimmten p-Niveau mit verschiedenen s-Niveaus entstehenden Linien, ungeachtet der Art der Anregung, untereinander die gleiche relative Intensität aufweisen. Die hierunter mitgeteilten Messungsergebnisse zeigen, inwieweit diese Erwartung bestätigt gefunden wurde. Die untersuchten Lichtquellen waren: 1. Negatives Glimmlicht. 2. Durch Elektronen konstanter Geschwindigkeit angeregtes Licht. 3. Resonanzlicht [2]).

Die Intensitäten wurden in jedem Falle mit denen der Säule verglichen. Wegen der geringen Intensität der Linien war es nicht immer möglich, die Genauigkeit zu erreichen, die sonst bei photographischen Intensitätsbestimmungen erreicht werden kann.

---

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **22**, 18, 1924.

[2]) W. de Groot, Naturwissensch. **14**, 104, 1926; Physica **6**, 53, 1926.

Wir lassen der Mitteilung unserer Beobachtungen eine Wiederholung der in der Säule gemessenen Intensitäten [1]) vorangehen.

Tabelle 1 gibt für jede Kombination die Wellenlänge und darunter die gemessene Intensität, wobei die Intensität der Linie 6402 $(2s_5 - 2p_9)$ willkürlich gleich 100 gesetzt wurde.

Tabelle 1.

$\frac{I}{I_{6402}} \cdot 100$ in der Säule.

	s_2	s_3	s_4	s_5
p_{10}	8082	7438	7245	7032
	2	1	20	20
p_9	—	—	—	6402
	—	—	—	100
p_8'	7173	—	6506	6334
	5	—	39,5	34
p_7	7024	6532	6382	6217
	2	15	32,5	10
p_6	6929	—	6304	6143
	26	—	10	34
p_5	6717	6266	6128	5975
	19,5	16	0,1	3
p_4	6678	—	6096	5944
	31,5	—	20,5	17,5
p_3	6652	—	6074	—
	0,1	—	15	—
p_2	6598	6163	6029	5881
	17	10,5	4	9
p_1	5852	—	5400	—
	14	—	1	—

Die Tabellen 2, 3 und 4 geben die Messungen am Glimmlicht, an dem durch Elektronen konstanter Geschwindigkeit angeregten Licht und am Resonanzlicht wieder.

Jede Zahl der Tabellen 2, 3 und 4 bedeutet das Verhältnis der Intensität der bezüglichen Linie relativ zur nämlichen Linie in der Säule in Prozenten.

Für 6402 wurde dieses Verhältnis willkürlich gleich 100 Proz. gesetzt.

Das Erfülltsein der oben ausgesprochenen Erwartung zeigt sich dadurch, daß die Zahlen in jeder Horizontalreihe untereinander gleich sind.

[1]) Physica **5**, 90, 1925.

Tabelle 2.

$$\frac{I_{(\text{Glimmlicht})}}{I_{(\text{Säule})}} : \frac{I_{6402\,(\text{Glimmlicht})}}{I_{6402\,(\text{Säule})}} \cdot 100.$$

	s_2	s_3	s_4	s_5
p_{10}	—	—	—	—
p_9	—	—	—	100
p_8	—	—	124	118
p_7	—	—	120	111
p_6	—	—	150	192
p_5	186	197	—	—
p_4	233	—	240	234
p_3	—	—	228	—
p_2	189	186	—	—
p_1	1780	—	—	—

Tabelle 3. Elektronengeschwindigkeit 23,5 Volt.

$$\left(\frac{I}{I_{(\text{Säule})}} : \frac{I_{6402}}{I_{6402\,(\text{Säule})}}\right) \cdot 100.$$

	s_2	s_3	s_4	s_5
p_{10}	—	—	—	—
p_9	—	—	—	100
p_8	—	—	100	112
p_7	—	106	110	116
p_6	—	—	132	178
p_5	—	196	—	—
p_4	270	—	255	252
p_3	—	—	246	—
p_2	—	255	—	290
p_1	1600	—	—	—

Tabelle 4. Resonanzlicht.

$$\left(\frac{I}{I_{(\text{Säule})}} : \frac{I_{6402}}{I_{6402\,(\text{Säule})}}\right) \cdot 100.$$

	s_2	s_3	s_4	s_5
p_{10}	—	—	—	124
p_9	—	—	—	100
p_8	—	—	72	70
p_7	—	31	32	34
p_6	62	—	62	68
p_5	18	21	—	—
p_4	23	—	24	26
p_3	—	—	26	—
p_2	18	18	—	21

Zur Tabelle 2 ist noch zu bemerken, daß absichtlich das Licht einer sehr dünnen Schicht beobachtet wurde, da sonst durch Absorption die wahren Intensitäten mehr oder weniger gefälscht wurden.

Der Unterschied zwischen $(2s_4 - 2p_6)$ und $(2s_5 - 2p_6)$ in Tabelle 2 und 3 rührt daher, daß die Linie 6143,062 $(2s_5 - 2p_6)$ mit der Linie 6142,508 $(2p_5 - 4d_1'')$ zusammenfällt, die in der Glimmentladung viel stärker als in der Säule hervortritt.

Aus Tabelle 3 erkennt man, daß die relativen Intensitäten ausnahmslos zunehmen, wenn man von den niedrigen zu den höheren p-Niveaus geht. Die Geschwindigkeit der Elektronen war 23,5 Volt. Beim Glimmlicht findet man ungefähr dasselbe, nur nicht ausnahmslos.

Im Resonanzlicht haben wir ein typisches Beispiel einer Intensitätsverteilung vor uns, die durchaus von der durch Entladung hervorgerufenen abweicht.

Eindhoven (Holland), Physikal. Labor. d. Philips' Glühlampenfabriken, A.-G., 10. März 1926.

Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases[1]).

Von **E. Fermi** in Florenz.

(Eingegangen am 24. März 1926.)

Wenn der Nernstsche Wärmesatz auch für das ideale Gas seine Gültigkeit behalten soll, muß man annehmen, daß die Gesetze idealer Gase bei niedrigen Temperaturen von den klassischen abweichen. Die Ursache dieser Entartung ist in einer Quantelung der Molekularbewegungen zu suchen. Bei allen Theorien der Entartung werden immer mehr oder weniger willkürliche Annahmen über das statistische Verhalten der Moleküle, oder über ihre Quantelung gemacht. In der vorliegenden Arbeit wird nur die von Pauli zuerst ausgesprochene und auf zahlreiche spektroskopische Tatsachen begründete Annahme benutzt, daß in einem System nie zwei gleichwertige Elemente vorkommen können, deren Quantenzahlen vollständig übereinstimmen. Mit dieser Hypothese werden die Zustandsgleichung und die innere Energie des idealen Gases abgeleitet; der Entropiewert für große Temperaturen stimmt mit dem Stern-Tetrodeschen überein.

In der klassischen Thermodynamik wird die Molekularwärme (bei konstantem Volumen)

$$c = \tfrac{3}{2} k T \tag{1}$$

gesetzt. Will man aber den Nernstschen Wärmesatz auch auf das ideale Gas anwenden können, so muß man (1) bloß als eine Näherung für große Temperaturen ansehen, da c im Limes für $T = 0$ verschwinden muß. Man ist deshalb genötigt, anzunehmen, daß die Bewegung der Moleküle idealer Gase gequantelt sei; diese Quantelung äußert sich bei niedrigen Temperaturen durch gewisse Entartungserscheinungen, so daß sowohl die spezifische Wärme als auch die Zustandsgleichung von ihren klassischen Ausdrücken abweichen werden.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, eine Methode für die Quantelung des idealen Gases darzustellen, welche nach unserem Erachten möglichst unabhängig von willkürlichen Annahmen über das statistische Verhalten der Gasmoleküle ist.

In neuerer Zeit wurden zahlreiche Versuche gemacht, die Zustandsgleichung idealer Gase festzustellen[2]). Die Zustandsgleichungen der verschiedenen Verfasser und unsere unterscheiden sich voneinander und

---

[1]) Vgl. die vorläufige Mitteilung, Lincei Rend. (6) **3**, 145, 1926.

[2]) Vgl. z. B. A. Einstein, Berl. Ber. 1924, S. 261; 1925, S. 318; M. Planck, ebenda 1925, S. 49. Unsere Methode ist der Einsteinschen insofern verwandt, als die Annahme der statistischen Unabhängigkeit der Moleküle bei beiden Methoden verlassen wird, obgleich die Art der Abhängigkeit bei uns ganz anders ist wie bei Einstein, und das Endergebnis für die Abweichungen von der klassischen Zustandsgleichung sogar entgegengesetzt gefunden wird.

von der klassischen Zustandsgleichung $pV = NkT$ durch Glieder, welche nur bei sehr niedrigen Temperaturen und großen Drucken beträchtlich werden; leider sind die Abweichungen der realen Gase von den idealen gerade unter diesen Umständen am größten, so daß die an sich gar nicht unbedeutenden Entartungserscheinungen bisher nicht beobachtet werden konnten. Es ist jedenfalls nicht unmöglich, daß eine tiefere Kenntnis der Zustandsgleichungen der Gase gestatten wird, die Entartung von den übrigen Abweichungen von der Gleichung $pV = NkT$ zu trennen, so daß eine experimentelle Entscheidung zwischen den verschiedenen Entartungstheorien möglich wird.

Um die Quantenregeln auf die Bewegung der Moleküle unseres idealen Gases anwenden zu können, kann man verschiedenartig verfahren; das Endergebnis bleibt jedoch immer dasselbe. Z. B. können wir uns die Moleküle in ein parallelepipedisches Gefäß mit elastisch reflektierenden Wänden eingeschlossen denken; dadurch wird die Bewegung des zwischen den Wänden hin und her fliegenden Moleküls bedingt periodisch und kann deshalb quantisiert werden; allgemeiner kann man sich die Moleküle in ein derartiges äußeres Kraftfeld eingesetzt denken, daß ihre Bewegung bedingt periodisch werde; die Annahme, daß das Gas ideal ist, erlaubt uns, die mechanischen Wirkungen der Moleküle aufeinander zu vernachlässigen, so daß ihre mechanische Bewegung sich nur unter dem Einfluß der äußeren Kraft vollzieht. Es ist jedoch ersichtlich, daß die unter der Annahme der vollständigen Unabhängigkeit der Moleküle voneinander ausgeführte Quantelung der Molekularbewegungen nicht hinreichend ist, uns Rechenschaft von der erwarteten Entartung zu geben. Das erkennt man am besten an dem Beispiel der in einem Gefäß eingeschlossenen Moleküle dadurch, daß, wenn die linearen Dimensionen des Gefäßes wachsen, die Energiewerte der Quantenzustände jedes einzelnen Moleküls immer dichter werden, so daß für Gefäße makroskopischer Dimensionen bereits jeder Einfluß der Diskontinuität der Energiewerte praktisch verschwindet. Dieser Einfluß hängt außerdem von dem Volumen des Gefäßes ab, auch wenn die Zahl der im Gefäß enthaltenen Moleküle so gewählt wird, daß die Dichte konstant bleibt.

Durch eine quantitative Berechnung dieses Sachverhaltes [1]) kann man sich überzeugen, daß man nur dann eine Entartung der erwarteten Größenordnung erhält, wenn man das Gefäß so klein wählt, daß es im Mittel nur noch ein Molekül enthält.

---

[1]) E. Fermi, Nuovo Cim. **1**, 145, 1924.

Wir sprechen deshalb die Vermutung aus, daß zur Quantelung idealer Gase eine Zusatzregel zu den Sommerfeldschen Quantenbedingungen nötig sei.

Nun wurde kürzlich von W. Pauli[1]), im Anschluß an eine Arbeit von E. C. Stoner[2]), die Regel aufgestellt, daß, wenn in einem Atom ein Elektron vorhanden ist, dessen Quantenzahlen (die magnetischen Quantenzahlen eingeschlossen) bestimmte Werte haben, so kann im Atom kein weiteres Elektron existieren, dessen Bahn durch dieselben Zahlen charakterisiert ist. Mit anderen Worten ist eine Quantenbahn (in einem äußeren magnetischen Felde) bereits von einem einzigen Elektron vollständig besetzt.

Da diese Paulische Regel sich in der Deutung spektroskopischer Tatsachen als äußerst fruchtbar erwiesen hat[3]), wollen wir versuchen, ob sie nicht etwa auch für das Problem der Quantelung idealer Gase brauchbar sei.

Wir werden zeigen, daß dies in der Tat der Fall ist, und daß die Anwendung der Paulischen Regel uns erlaubt, eine vollständig konsequente Theorie der Entartung idealer Gase darzustellen.

Wir werden also im folgenden annehmen, daß höchstens ein Molekül mit vorgegebenen Quantenzahlen in unserem Gase vorhanden sein kann; als Quantenzahlen kommen dabei nicht nur die Quantenzahlen in Betracht, welche die inneren Bewegungen des Moleküls, sondern auch die Zahlen, welche seine Translationsbewegung bestimmen.

Zuerst müssen wir unsere Moleküle in ein passendes äußeres Kraftfeld einsetzen, so daß ihre Bewegung bedingt periodisch werde. Das kann auf unendlich viele Weisen geschehen; da aber das Resultat von der Wahl des Kraftfeldes nicht abhängt, wollen wir die Moleküle einer zentralen elastischen Anziehung nach einem festen Punkte O (Koordinatensprung) unterwerfen, so daß jedes Molekül einen harmonischen Oszillator bilden wird. Diese Zentralkraft wird unsere Gasmenge in der Umgebung von O halten; die Gasdichte wird mit der Entfernung von O abnehmen und für unendliche Entfernung verschwinden. Sei ν die Eigenfrequenz der Oszillatoren, dann ist die auf die Moleküle wirkende Kraft durch

$$4\pi^2\nu^2 m r$$

gegeben, wo m die Masse der Moleküle und r ihre Entfernung von O darstellt. Die potentielle Energie der Anziehungskraft ist dann

$$u = 2\pi^2\nu^2 m r^2. \tag{1}$$

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.
[2]) E. C. Stoner, Phil. Mag. **48**, 719, 1924.
[3]) Vgl. z. B. F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925.

Die Quantenzahlen des von einem Molekül gebildeten Oszillators seien s_1, s_2, s_3. Zur Charakterisierung des Moleküls sind eigentlich diese Quantenzahlen nicht hinreichend, denn dazu müßte man auch die Quantenzahlen der inneren Bewegungen angeben. Wir wollen uns aber auf einatomige Moleküle beschränken, und weiter wollen wir annehmen, daß alle in unserem Gase vorkommenden Moleküle sich im Grundzustand befinden, und daß dieser Zustand einfach (magnetisch unzerlegbar) ist. Dann brauchen wir uns um die inneren Bewegungen nicht zu kümmern, und wir können unsere Moleküle einfach als Massenpunkte ansehen. Die Paulische Regel lautet deshalb für unseren Fall: Es kann in der ganzen Gasmenge höchstens ein Molekül mit vorgegebenen Quantenzahlen s_1, s_2, s_3 vorhanden sein.

Die totale Energie dieses Moleküls wird durch

$$w = h\nu(s_1 + s_2 + s_3) = h\nu s \tag{2}$$

gegeben. Die totale Energie kann deshalb ein beliebiges ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ sein; der Wert $sh\nu$ kann jedoch auf viele Weisen realisiert werden. Jede Realisierungsmöglichkeit entspricht einer Lösung der Gleichung

$$s = s_1 + s_2 + s_3, \tag{3}$$

wo s_1, s_2, s_3 die Werte 0, 1, 2, 3, ... annehmen können. Bekanntlich hat Gleichung (3)

$$Q_s = \frac{(s+1)(s+2)}{2} \tag{4}$$

Lösungen. Die Energie Null kann deshalb nur auf eine einzige Art realisiert werden, die Energie $h\nu$ auf drei, die Energie $2h\nu$ auf sechs usw. Ein Molekül mit der Energie $sh\nu$ werden wir einfach ein „s^a-Molekül nennen.

Nach unseren Annahmen können nun in der ganzen Gasmenge höchstens Q_s „s^a-Moleküle vorkommen; also höchstens ein Molekül mit der Energie Null, höchstens drei Moleküle mit der Energie $h\nu$, höchstens sechs mit der Energie $2h\nu$ usw.

Um die Folgen dieses Tatbestandes klar übersehen zu können, wollen wir den extremen Fall betrachten, daß die absolute Temperatur unseres Gases Null sei. Sei N die Zahl der Moleküle. Beim absoluten Nullpunkt muß sich das Gas in dem Zustand kleinster Energie befinden. Wäre nun keine Einschränkung für die Zahl der Moleküle einer gegebenen Energie vorhanden, so würde sich jedes Molekül im Zustand der Energie Null ($s_1 = s_2 = s_3 = 0$) befinden. Nach dem Vorhergehenden kann aber höchstens ein Molekül mit der Energie Null vorkommen; wäre deshalb

$N = 1$, so würde das einzige Molekül beim absoluten Nullpunkt den Zustand der Energie Null besetzen; wäre $N = 4$, so würde ein Molekül den Zustand der Energie Null, die drei übrigen die drei Plätze mit der Energie $h\nu$ besetzen; wäre $N = 10$, so würde sich ein Molekül am Platze mit der Energie Null befinden, drei andere an den drei Plätzen mit der Energie $h\nu$, und die sechs übrigen in den sechs Plätzen mit der Energie $2h\nu$ usw.

Beim absoluten Nullpunkt zeigen deshalb die Moleküle unseres Gases eine Art schalenförmigen Aufbau, der eine gewisse Analogie zur schalenartigen Anordnung der Elektronen in einem Atom mit mehreren Elektronen aufweist.

Wir wollen jetzt untersuchen, wie sich eine gewisse Energiemenge

$$W = Eh\nu \tag{5}$$

(E = ganze Zahl) zwischen unseren N Molekülen verteilt.

Sei N_s die Zahl der Moleküle, die sich in einem Zustand mit der Energie $sh\nu$ befinden. Nach unseren Annahmen ist

$$N_s \leq Q_s \tag{6}$$

Man hat weiter die Gleichungen

$$\sum N_s = N, \tag{7}$$

$$\sum s N_s = E, \tag{8}$$

welche ausdrücken, daß die Gesamtzahl bzw. die Gesamtenergie der Moleküle gleich N bzw. $Eh\nu$ ist.

Jetzt wollen wir die Zahl P solcher Anordnungen unserer N Moleküle berechnen, daß sich N_0 auf Plätzen mit der Energie Null, N_1 auf Plätzen mit der Energie $h\nu$, N_2 auf Plätzen mit der Energie $2h\nu$ usw. befinden. Zwei Anordnungen sollen dabei als gleich angesehen werden, wenn die von den Molekülen besetzten Plätze dieselben sind; zwei Anordnungen, welche sich nur durch eine Permutation der Moleküle auf ihren Plätzen unterscheiden, sind deshalb als eine gleiche Anordnung anzusehen. Würde man zwei solche Anordnungen als verschieden ansehen, so würde man P mit der Konstante $N!$ multiplizieren müssen; man könnte aber leicht einsehen, daß dies auf das folgende keinen Einfluß haben würde. Im oben erklärten Sinne ist die Zahl der Anordnungen von N_s Molekülen auf den Q_s Plätzen der Energie $sh\nu$ durch

$$\binom{Q_s}{N_s}$$

gegeben. Wir finden deshalb für P den Ausdruck

$$P = \binom{Q_0}{N_0}\binom{Q_1}{N_1}\binom{Q_2}{N_2}\cdots = \prod\binom{Q_s}{N_s}. \tag{9}$$

Man bekommt die wahrscheinlichsten Werte der N_s, indem man das Maximum von P mit den Einschränkungen (7) und (8) sucht. Durch Anwendung des Stirlingschen Satzes kann man, mit für unseren Fall genügender Annäherung, schreiben:

$$\log P = \sum \log\binom{Q_s}{N_s} = -\sum\left(N_s \log \frac{N_s}{Q_s - N_s} + Q_s \log \frac{Q_s - N_s}{Q_s}\right). \tag{10}$$

Wir suchen also die Werte der N_s, welche (7) und (8) genügen, und für welche $\log P$ ein Maximum wird. Man findet:

$$\alpha e^{-\beta s} = \frac{N_s}{Q_s - N_s},$$

wo α und β Konstante darstellen. Die vorige Gleichung gibt uns:

$$N_s = Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}. \tag{11}$$

Die Werte von α und β können durch die Gleichung (7) und (8) bestimmt werden, oder umgekehrt kann man α und β als gegeben ansehen; dann bestimmen (7) und (8) die Gesamtzahl und die Gesamtenergie unserer Moleküle. Wir finden nämlich

$$\left.\begin{aligned} N &= \sum_0^\infty Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}, \\ \frac{W}{h\nu} = E &= \sum_0^\infty s\, Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die absolute Temperatur T des Gases ist eine Funktion von N und E oder auch von α und β. Diese Funktion kann nach zwei Methoden bestimmt werden, welche jedoch zum selben Resultat führen. Man könnte z. B. nach dem Boltzmannschen Prinzip die Entropie

$$S = k \log P$$

setzen und dann die Temperatur nach der Formel

$$T = \frac{dW}{dS}$$

berechnen. Diese Methode hat jedoch, wie alle auf dem Boltzmannschen Prinzip beruhenden Methoden, den Nachteil, daß man für ihre Anwendung einen mehr oder weniger willkürlichen Ansatz für die Zustandswahrscheinlichkeit braucht. Wir ziehen deshalb vor, folgendermaßen zu verfahren: Beachten wir, daß die Dichte unseres Gases eine Funktion der Ent-

fernung ist, welche für unendliche Entfernung verschwindet. Für unendlich großes r werden deshalb auch die Entartungserscheinungen aufhören, und die Statistik unseres Gases in die klassische übergehen. Insbesondere muß für $r = \infty$ die mittlere kinetische Energie der Moleküle $3kT/2$ werden, und ihre Geschwindigkeitsverteilung in die Maxwellsche übergehen. Wir können also die Temperatur aus der Geschwindigkeitsverteilung in dem Gebiet unendlich kleiner Dichte bestimmen; und da die ganze Gasmenge auf konstanter Temperatur ist, werden wir zugleich die Temperatur auch für die Gebiete hoher Dichte kennen. Zu dieser Bestimmung werden wir uns sozusagen eines Gasthermometers mit einem unendlich verdünnten idealen Gase bedienen.

Zuerst müssen wir die Dichte der Moleküle mit einer kinetischen Energie zwischen L und $L + dL$ in der Entfernung r berechnen. Die totale Energie dieser Moleküle wird nach (1) zwischen

$$L + 2\pi^2 \nu^2 m r^2 \quad \text{und} \quad L + 2\pi^2 \nu^2 m r^2 + dL$$

liegen. Nun ist die totale Energie eines Moleküls gleich $sh\nu$. Für unsere Moleküle muß s deshalb zwischen s und $s + ds$ liegen, wo

$$s = \frac{L}{h\nu} + \frac{2\pi^2 \nu m}{h} r^2, \quad ds = \frac{dL}{h\nu}. \tag{13}$$

Betrachten wir jetzt ein Molekül, dessen Bewegung durch die Quantenzahlen s_1, s_2, s_3 charakterisiert ist. Seine Koordinaten x, y, z sind durch

$$\left.\begin{aligned} x = \sqrt{Hs_1}\cos(2\pi\nu t - \alpha_1), \quad y = \sqrt{Hs_2}\cos(2\pi\nu t - \alpha_2), \\ z = \sqrt{Hs_3}\cos(2\pi\nu t - \alpha_3) \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

als Funktionen der Zeit gegeben. Dabei ist

$$H = \frac{h}{2\pi^2 \nu m} \tag{15}$$

gesetzt worden; α_1, α_2 und α_3 bedeuten Phasenkonstanten, welche mit gleicher Wahrscheinlichkeit jedes beliebige Wertesystem annehmen können. Hieraus und aus den Gleichungen (14) folgt, daß $|x| \leqq \sqrt{Hs_1}$, $|y| \leqq \sqrt{Hs_2}$, $|z| \leqq \sqrt{Hs_3}$, und daß die Wahrscheinlichkeit, daß x, y, z zwischen den Grenzen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ liegen, folgenden Ausdruck hat:

$$\frac{dx\,dy\,dz}{\pi^3 \sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}}.$$

Wenn wir nicht die einzelnen Werte von s_1, s_2, s_3, sondern nur ihre Summe kennen, so ist unsere Wahrscheinlichkeit durch

$$\frac{1}{Q_s} \frac{dx\,dy\,dz}{\pi^3} \sum \frac{1}{\sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}} \tag{16}$$

ausgedrückt; die Summe ist auf alle ganzzahligen Lösungen der Gleichung (3) zu erstrecken, die den Ungleichungen

$$Hs_1 \geqslant x^2, \quad Hs_2 \geqslant y^2, \quad Hs_3 \geqslant z^2$$

genügen. Wenn wir die Wahrscheinlichkeit (16) mit der Anzahl N_s der „s"-Moleküle multiplizieren, so bekommen wir die Zahl der „s"-Moleküle, die im Volumenelement $dx\,dy\,dz$ enthalten sind. Unter Berücksichtigung von (11) finden wir also, daß die Dichte der „s"-Moleküle am Orte x, y, z durch

$$n_s = \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1+\alpha e^{-\beta s}} \frac{1}{\pi^3} \sum \frac{1}{\sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}}$$

gegeben ist. Für hinreichend großes s kann man die Summe durch ein zweifaches Integral ersetzen; nach Ausführung der Integrationen finden wir

$$n_s = \frac{2}{\pi^2 H^2} \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1+\alpha e^{-\beta s}} \sqrt{Hs - r^2}.$$

Mit Benutzung von (13) und (15) finden wir jetzt, daß die Dichte der Moleküle mit einer kinetischen Energie zwischen L und $L + dL$ am Orte x, y, z folgenden Ausdruck hat:

$$n(L)\,dL = n_s\,ds = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3}\sqrt{L}\,dL \frac{\alpha e^{-\frac{2\pi^2 \nu m \beta r^2}{h}} e^{-\frac{\beta L}{h\nu}}}{1+\alpha e^{-\frac{2\pi^2 \nu m \beta r^2}{h}} e^{-\frac{\beta L}{h\nu}}}. \quad (17)$$

Diese Formel muß mit dem klassischen Ausdruck des Maxwellschen Verteilungsgesetzes verglichen werden:

$$n^*(L)\,dL = K\sqrt{L}\,dL\,e^{-L/kT}. \quad (17')$$

Man sieht dann, daß im Limes für $r = \infty$ (17) in (17') übergeht, wenn man nur

$$\beta = \frac{h\nu}{kT} \quad (18)$$

setzt. Jetzt kann (17) folgendermaßen geschrieben werden:

$$n(L)\,dL = \frac{(2\pi)(2m)^{3/2}}{h^3}\sqrt{L}\,dL \frac{A e^{-L/kT}}{1+A e^{-L/kT}}, \quad (19)$$

wo

$$A = \alpha e^{-\frac{2\pi^2 \nu^2 m r^2}{kT}} \quad (20)$$

Die Gesamtdichte der Moleküle in der Entfernung r wird jetzt

$$n = \int_0^\infty n(L)\,dL = \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} F(A), \quad (21)$$

wo gesetzt worden ist:

$$F(A) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{A\sqrt{x}e^{-x}dx}{1 + Ae^{-x}}. \tag{22}$$

Die mittlere kinetische Energie der Moleküle in der Entfernung r ist

$$\bar{L} = \frac{1}{n} \int_0^\infty L n(L) dL = \frac{3}{2} kT \frac{G(A)}{F(A)}, \tag{23}$$

wo

$$G(A) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{A x^{3/2} e^{-x} dx}{1 + Ae^{-x}}. \tag{24}$$

Mittels (21) kann man A als Funktion von Dichte und Temperatur bestimmen; wenn man den gefundenen Wert in (19) und (23) einsetzt, so bekommt man die Geschwindigkeitsverteilung und die mittlere kinetische Energie der Moleküle als Funktion von Dichte und Temperatur.

Zur Aufstellung der Zustandsgleichung wenden wir den Virialsatz an. Nach diesem ist der Druck durch

$$p = \frac{2}{3} n \bar{L} = nkT \frac{G(A)}{F(A)} \tag{25}$$

gegeben; der Wert von A ist wieder aus (21) als Funktion von Dichte und Temperatur zu entnehmen.

Ehe wir weitergehen, wollen wir einige mathematische Eigenschaften der eingeführten Funktionen $F(A)$ und $G(A)$ darstellen.

Für $A \leqq 1$ kann man beide Funktionen durch die konvergierenden Reihen

$$\left.\begin{aligned} F(A) &= A - \frac{A^2}{2^{3/2}} + \frac{A^3}{3^{3/2}} - \cdots, \\ G(A) &= A - \frac{A^2}{2^{5/2}} + \frac{A^3}{3^{5/2}} - \cdots \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

darstellen. Für großes A hat man die asymptotischen Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} F(A) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log A)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8(\log A)^2} + \cdots\right], \\ G(A) &= \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\log A)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8(\log A)^2} + \cdots\right]. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Es gilt weiter die Beziehung

$$\frac{dG(A)}{F(A)} = d \log A. \tag{28}$$

Wir müssen noch eine andere, durch die Beziehungen

$$P(\Theta) = \Theta \frac{G(A)}{F(A)}, \quad F(A) = \frac{1}{\Theta^{3/2}} \tag{29}$$

definierte Funktion $P(\Theta)$ einführen. Für sehr großes bzw. sehr kleines Θ kann $P(\Theta)$ mit den Näherungsformeln

$$\left.\begin{aligned} P(\Theta) &= \Theta \left\{1 + \frac{1}{2^{5/2}\Theta^{3/2}} + \cdots\right\} \\ \text{bzw.} \\ P(\Theta) &= \frac{3^{2/3}\pi^{1/3}}{5 \cdot 2^{1/3}} \left\{1 + \frac{5 \cdot 2^{2/3}\pi^{4/3}}{3^{7/3}}\Theta^2 + \cdots\right\} \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

berechnet werden. Mit Benutzung von (29), (28), (27) erkennt man weiter, daß

$$\int_0^\infty \frac{d\,P(\Theta)}{\Theta} = \frac{5}{3}\frac{G(A)}{F(A)} - \frac{2}{3}\log A. \tag{31}$$

Wir sind jetzt imstande, aus der Zustandsgleichung (25) und der Gleichung (28) den Parameter A zu eliminieren, und wir finden den Druck und die mittlere kinetische Energie der Moleküle als explizite Funktionen von Dichte und Temperatur:

$$p = \frac{h^2 n^{5/3}}{2\pi m} P\left(\frac{2\pi m k T}{h^2 n^{2/3}}\right), \tag{32}$$

$$\overline{L} = \frac{3}{2}\frac{h^2 n^{2/3}}{2\pi m} P\left(\frac{2\pi m k T}{h^2 n^{2/3}}\right). \tag{33}$$

Im Grenzfall schwacher Entartung (T groß und n klein) nimmt die Zustandsgleichung folgende Form an:

$$p = n k T \left\{1 + \frac{1}{16}\frac{h^3 n}{(\pi m k T)^{3/2}} + \cdots\right\}. \tag{34}$$

Der Druck ist also größer als nach der klassischen Zustandsgleichung ($p = n k T$). Für ein ideales Gas mit dem Atomgewicht von Helium, bei $T = 5^0$ und einem Druck von 10 Atm. beträgt der Unterschied etwa 15 Proz.

Im Grenzfall großer Entartung nehmen (32) und (33) die Form

$$p = \frac{1}{20}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2 n^{5/3}}{m} + \frac{2^{4/3}\pi^{8/3}}{3^{5/3}}\frac{m n^{1/3} k^2 T^2}{h^2} + \cdots \tag{35}$$

$$\overline{L} = \frac{3}{40}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\frac{h^2 n^{2/3}}{m} + \frac{2^{1/3}\pi^{8/3}}{3^{2/3}}\frac{m k^2 T^2}{h^2 n^{2/3}} + \cdots \tag{36}$$

an. Man erkennt hieraus, daß die Entartung einen Nullpunktsdruck und eine Nullpunktsenergie zur Folge hat.

Aus (36) kann man auch die spezifische Wärme für tiefe Temperaturen berechnen. Man findet

$$c_v = \frac{d\bar{L}}{dT} = \frac{2^{4/3}\pi^{8/3}}{3^{2/3}} \frac{m k^2 T}{h^2 n^{2/3}} + \cdots \tag{37}$$

Man erkennt, daß die spezifische Wärme beim absoluten Nullpunkt verschwindet, und zwar daß sie für tiefe Temperaturen der absoluten Temperatur proportional ist.

Zuletzt wollen wir zeigen, daß unsere Theorie zum Stern-Tetrodeschen Wert für die absolute Entropie des Gases führt. Durch Anwendung von (33) findet man in der Tat

$$S = n \int_0^T \frac{d\bar{L}}{T} = \frac{3}{2} n k \int_0^\Theta \frac{P'(\Theta)\, d\Theta}{\Theta}.$$

(31) gibt uns jetzt

$$S = n k \left\{ \frac{5}{2} \frac{G(A)}{F(A)} - \log A \right\}, \tag{38}$$

wo der Wert von A wieder aus (21) zu entnehmen ist. Für hohe Temperaturen finden wir deshalb mit Anwendung von (26)

$$A = \frac{n h^3}{(2\pi m k T)^{3/2}}, \qquad \frac{G(A)}{F(A)} = 1.$$

(38) gibt uns dann

$$S = n k \left\{ \log \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{n h^3} + \frac{5}{2} \right\}$$

$$= n k \left\{ \frac{3}{2} \log T - \log n + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right\},$$

was mit dem Entropiewert von Stern und Tetrode übereinstimmt.

Versuche über den Einfluß der mittleren Hauptspannung auf das Fließen der Metalle Eisen, Kupfer und Nickel[1]).

Von W. Lode in Göttingen.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1926.)

Die Hypothesen über die Fließgrenze. Folgerungen aus den bekannten Experimenten. Eigene Versuche an dünnwandigen Rohren unter Zug und Innendruck. Der Einfluß der mittleren Hauptspannung auf die größte Hauptspannungsdifferenz im plastischen Zustande. Die Abhängigkeit der Fließspannungen von der Art des Fließvorganges. Die Elastizitätsgrenze. Der Zusammenhang zwischen den Tensoren der Spannungen und der Fließgeschwindigkeiten.

I. Die Fließspannungen.

1. Die durch mechanische Belastung erzeugbaren Formänderungen homogener quasiisotroper Metalle werden nur für nicht zu starke Spannungszustände durch das Hookesche Gesetz mit einiger Genauigkeit beschrieben. Für den allgemeinen Zusammenhang zwischen Spannungen und Dehnungen sind in den Diagrammen der Fig. 1 drei typische Beispiele dargestellt. Dem Hookeschen Gesetz entsprechen die elastischen Geraden. Nach einem bei den verschiedenen Typen verschiedenen Übergange zeigen die Kurven große Dehnungen unter nur schwach wachsenden Spannungen an. Dieser Spannungsanstieg wird Verfestigung genannt. Die elastische Dehnung, d. h. derjenige Anteil der Gesamtdehnung, der sich durch Entlastung rückgängig machen läßt (Fig. 2), ist etwa gleich der nach dem Hookeschen Gesetz aus den Spannungen berechenbaren Dehnung. Für den auch nach der Entlastung zurückbleibenden Teil der Gesamtdehnung werden die Namen bleibende, plastische oder bildsame Dehnung, Formänderung oder Verformung gebraucht. Der Vorgang des bildsamen Verformens wird als Fließen bezeichnet. Die dazu notwendigen Spannungen seien Fließspannungen genannt.

Wird im Verlauf eines Versuches der Versuchskörper entlastet und dann mit der gleichen Belastungsart (z. B. einachsigem Zug) neu belastet und weiter gedehnt, so bildet die Spannungs-Dehnungs-Kurve (Fig. 2)

---

[1]) Zweite Mitteilung über eine Versuchsreihe, die den Gegenstand meiner Dissertation bildet. Siehe auch meine erste Mitteilung in der ZS. f. angew. Math. und Mech. 5, 142—144, 1925, Nr. 2, und A. Nádai, Zur Mechanik der bildsamen Formänderungen, Berichte der Fachausschüsse des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Werkstoffausschuß, Bericht 56, 1925.

eine Hysteresisschleife $A\,B\,C$ und setzt sich dann so fort, daß sie von einer Stelle (C) an als die Fortsetzung des vor der Entlastung aufgenommenen Kurventeiles $O\,A$ aufgefaßt werden muß. Man sieht dies an Fig. 2, wo die Kurven vor und nach der Hysteresisschleife durch eine gestrichelt gezeichnete Kurve $A\,D\,C$ verbunden sind. Der Umstand, daß diese interpolierende Kurve ohne große Willkür so gezeichnet werden kann, daß sie die interpolierten Kurventeile zu einem glatten Kurvenzuge ergänzt, beweist, daß sie ebenso verläuft wie die Spannungs-Dehnungs-

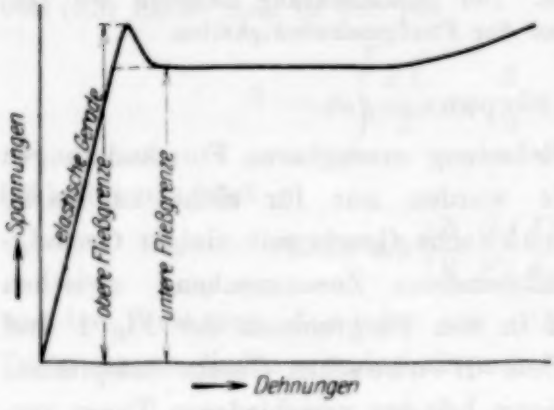


Fig. 1 a.

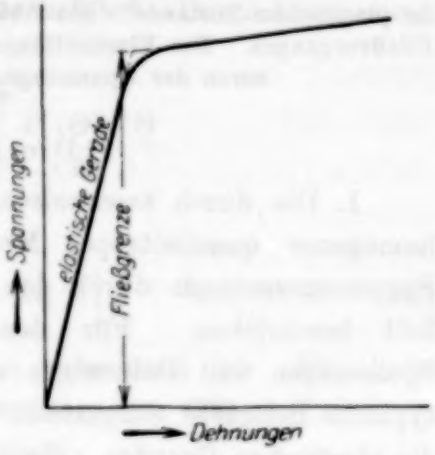


Fig. 1 b.

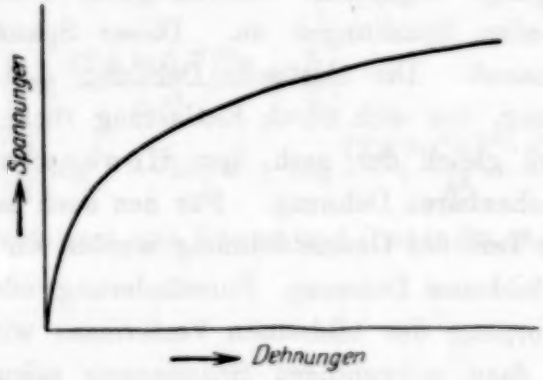


Fig. 1 c.

Kurve, die man erhalten haben würde, wenn man den angefangenen Versuch ohne die Unterbrechung durch die Entlastung fortgesetzt hätte. Fassen wir nun den Teil der Kurve ins Auge, den wir nach der Entlastung bei der Neubelastung aufgenommen haben, so können wir unterscheiden: 1. die elastische Gerade, 2. den Übergang bis zur Einmündung C der interpolierenden Kurve und 3. die weitere Fortsetzung. Wir wollen nun diese Fortsetzung den rein plastischen Teil der Kurve nennen und entsprechend von rein plastischen Zuständen und von rein plastischem

Verhalten des Materials sprechen, zum Unterschiede von dem Übergang, wo das Material weder den rein elastischen noch den rein plastischen Gesetzen gehorcht.

Als Maß für die Spannungen, unter denen der Übergang vom elastischen zum plastischen Verhalten erfolgt, sind in der Literatur verschiedene „Grenzen" vorgeschlagen worden. Da aber die meisten dieser Grenzen keine wesentliche physikalische Bedeutung haben [vgl. Meinungsaustausch hierüber auf der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde 1924 [1])], sehe ich davon ab, sie alle aufzuzählen. Ich nenne hier lediglich die Fließgrenze; damit bezeichne ich in Übereinstimmung mit einer unter mehreren gebräuchlichen Definitionen diejenige Spannung, die durch den Schnittpunkt der extrapolierend verlängerten rein plastischen Kurve mit der elastischen Geraden angegeben wird (Fig. 1 a und 1 b). Falls die Extrapolation nicht ohne Willkür möglich ist (Fig. 1 c), kann die Fließgrenze nur dann festgelegt werden, wenn das Material vor dem ins Auge gefaßten Belastungsvorgange schon einmal rein plastisch gewesen ist und die Fließspannungen vor der letzten Entlastung bekannt sind: Die Extrapolation ist dann durch eine Interpolation wie in Fig. 2 zu ersetzen.

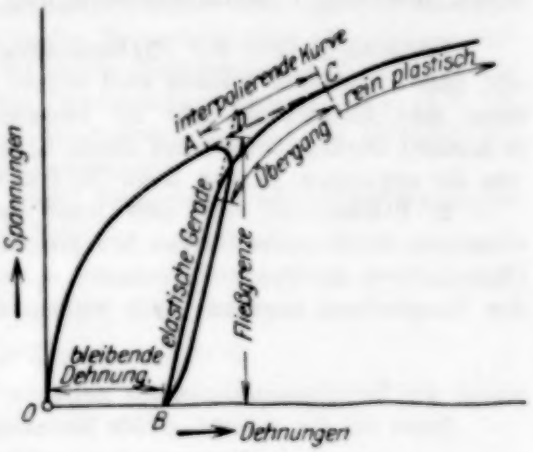


Fig. 2.

C. Bach [2]) nannte in dem von ihm hervorgehobenen Falle, daß die Spannungs-Dehnungs-Kurve am Übergang vom elastischen zum plastischen Verhalten erst ein Maximum, dann ein Minimum der Spannungen anzeigt (Fig. 1a), das (mit der oben definierten Fließgrenze meist übereinstimmende) Minimum „untere", das Maximum „obere Fließgrenze" [3]).

Bei manchen bildsamen Metallen erhält man unter Umständen Hysteresisschleifen, die nicht so schmal sind wie die in Fig. 2 gezeichnete und keine elastische Gerade enthalten. Nach F. Körber und W. Rohland [4]) erhält man bei Stahl immer elastische Geraden, wenn man mit der Neubelastung wartet, bis

[1]) ZS. f. Metallkde. **16**, 484—489, 1924, Nr. 12.

[2]) C. Bach, Zum Begriff „Streckgrenze"; ZS. d. Ver. d. Ing. **48**, 1040—1043, 1904, Nr. 28.

[3]) Von manchen Autoren werden die Benennungen „untere" und „obere Fließgrenze" auch mit anderer Bedeutung gebraucht.

[4]) Friedrich Körber und Walter Rohland, Das elastische Verhalten kaltgereckten Stahles; Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Institut f. Eisenforschung V. **35**, 37—54, 1924.

alle zeitlichen Nachwirkungen der vorangegangenen bleibenden Dehnung (Nachkürzen und Nachfließen) abgeklungen sind.

Es ist anzumerken, daß Fließgrenze und Fließspannungen nichts physikalisch wesentlich Verschiedenes sind und folglich dieselben Gesetze befolgen. Ein Fließspannungszustand wird dann zur Fließgrenze, wenn das Material gerade im zugehörigen Dehnungszustand entlastet und dann wieder belastet wird.

Alle vorstehenden Betrachtungen gelten für jede mögliche Belastungsart, z. B. einachsigen Zug, einachsigen Druck, einachsige Torsion (reinen Schub) usw., einzeln. Die Beziehung unter den zu einem Dehnungszustande gehörigen Fließspannungszuständen aller möglichen Belastungsarten heißt die Plastizitätsbedingung im betreffenden Dehnungszustande.

Übrigens hängen die Fließspannungen auch von den Fließgeschwindigkeiten ab: zum schnelleren Fließen sind höhere Spannungen notwendig. In diesem Aufsatze sind allenthalben nur die langsamen Fließgeschwindigkeiten (bis 0,2 Proz. je Minute) berücksichtigt; bei ihnen ist die genannte Abhängigkeit so gering, daß von ihr abgesehen werden kann [H. Cassebaum[1])].

2. Bekanntlich läßt sich jeder Spannungszustand eines isotropen Körperelementes durch sechs Größen beschreiben, z. B. durch die drei Hauptspannungen (Hauptachsen des Spannungstensors) σ_1, σ_2, σ_3 und drei Größen, die die Richtungen der Hauptachsen angeben. Wir wählen die Indizes so, daß

$$\sigma_1 \geqq \sigma_2 \geqq \sigma_3,$$

wobei wir Druckspannungen als negative Zugspannungen rechnen.

Dann ist die absolut größte Normalspannung entweder, falls $|\sigma_3| < +\sigma_1 > 0$,

$$\sigma_{max} = \sigma_1,$$

oder, falls $|\sigma_1| < -\sigma_3 > 0$,

$$\sigma_{min} = \sigma_3.$$

Die absolut größte elastische Verlängerung ist in den beiden Fällen beziehungsweise

$$\varepsilon_{max} = \frac{1}{E}\left(\sigma_1 - \frac{\sigma_2 + \sigma_3}{m}\right)$$

oder

$$\varepsilon_{min} = \frac{1}{E}\left(\sigma_3 - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{m}\right),$$

wo E der Elastizitätsmodul und $1/m$ der elastische Querkontraktionskoeffizient (die Poissonsche Zahl) sind. Die größte Schubspannung ist

$$\tau_{max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2}.$$

Die elastische Formänderungsenergie in der Volumeneinheit

$$A = \frac{1}{2E}\left(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 - 2\frac{\sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1 + \sigma_1\sigma_2}{m}\right)$$

---

[1]) Hans Cassebaum, Über das Verhalten von weichem Flußstahl jenseits der Proportionalitätsgrenze; Dissert. Göttingen, 1910; Ann. d. Phys. (4) **34**, 106—130, 1911, Nr. 1.

läßt sich als aus zwei Teilen bestehend betrachten ($A = A_K + A_G$), von denen die Kompressionsenergie

$$A_K = \frac{m-2}{6\,m\,E}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)^2$$

nur vom hydrostatischen Druck ($= -1/3\,[\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3]$), die Gestaltänderungsenergie

$$A_G = \frac{2\,(m+1)}{3\,m\,E}\left[\left(\frac{\sigma_1-\sigma_2}{2}\right)^2+\left(\frac{\sigma_2-\sigma_3}{2}\right)^2+\left(\frac{\sigma_1-\sigma_3}{2}\right)^2\right]$$

nur von den drei größten Schubspannungen oder den Hauptspannungsdifferenzen abhängen.

3. Alle Hypothesen über die Fließgrenze gehen von der Annahme aus, daß ein Metall immer dann sich plastisch verhalte, wenn in ihm eine gewisse Spannungs- oder Dehnungs- oder Energiegröße einen vom Material, seiner Vorbehandlung und seiner Temperatur abhängigen Grenzwert überschreitet. Als diese durch ihren Wert über Elastizität oder Plastizität entscheidende Größe sind von den verschiedenen Forschern angenommen worden: die größte Normalspannung (Rankine), die größte Verlängerung (de Saint-Venant), die größte Schubspannung (Coulomb), die Gestaltänderungsenergie [Huber[1])] und die Formänderungsenergie [Haigh[2]) [3])]. Die von R. v. Mises[4]) postulierte Plastizitätsbedingung hat sich als identisch erwiesen mit der der konstanten Gestaltänderungsenergie.

Aus diesen Annahmen ergeben sich folgende Plastizitätsbedingungen (σ_z = Grenzzugspannung bei einachsigem Zug):

a) Normalspannungsbedingung:

$$\sigma_1 = +\sigma_z \quad \text{falls} \quad |\sigma_3| \leqq +\sigma_1 > 0,$$
$$\sigma_3 = -\sigma_z \quad \text{falls} \quad |\sigma_1| \leqq -\sigma_3 > 0.$$

b) Dehnungsbedingung:

$$\sigma_1 - \frac{\sigma_2+\sigma_3}{m} = +\sigma_z \quad \text{falls} \quad |\sigma_3| \leqq +\sigma_1 > 0,$$

$$\sigma_3 - \frac{\sigma_1+\sigma_2}{m} = -\sigma_z \quad \text{falls} \quad |\sigma_1| \leqq -\sigma_3 > 0.$$

c) Schubspannungsbedingung:

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_z.$$

d) Gestaltänderungsenergiebedingung: }
e) v. Misessche Plastizitätsbedingung: }

$$(\sigma_1-\sigma_2)^2+(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_1-\sigma_3)^2 = 2\,\sigma_z^2\,.$$

f) Formänderungsenergiebedingung:

$$\sigma_1^2+\sigma_2^2+\sigma_3^2-2\,\frac{\sigma_2\,\sigma_3+\sigma_3\,\sigma_1+\sigma_1\,\sigma_2}{m} = \sigma_z^2\,.$$

---

[1]) A. T. Huber, Czasopismo technizne Lemberg 1904.

[2]) B. P. Haigh, The strain-energy function and the elastic limit. Eng. **109**, 158—160, 1920; Rep. Brit. Assoc. 1919, 1921, 1923.

[3]) Schon vorher E. Beltrami, Sulle condizioni di resistenza dei corpi elastici; Rend. Lomb. (2) **18**, 704—714, 1885.

[4]) R. v. Mises, Mechanik der festen Körper im plastisch deformablen Zustande; Gött. Nachr. 1913, S. 582—592.

Außerdem finden sich in der Literatur noch die folgenden Verallgemeinerungen:

g) A. J. Becker[1]) schließt aus seinen Messungen, daß bei Eisen sowohl die Verlängerung als auch die Schubspannung begrenzt seien und die beiden Grenzwerte sich so zueinander verhalten, daß die Grenzschubspannung etwas größer ist als die halbe Grenzzugspannung unter einachsigem Zug. Demnach würde die Plastizität immer durch diejenige von beiden Grenzen bedingt, die zuerst erreicht wird, und das wäre z. B. bei einachsigem Zug oder Druck die Grenze der Verlängerung, bei gleichem Zug oder Druck in zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen die Grenze der Schubspannung. Es sei gleich bemerkt, daß Becker diese Annahme vor jeder einzelnen der Plastizitätsbedingungen der konstanten Normalspannung, Verlängerung und Schubspannung vorzieht, daß er aber seine Messungen nicht verglichen hat mit den beiden anderen eben angeführten (ihm damals wahrscheinlich noch unbekannten) Plastizitätsbedingungen.

h) O. Mohr[2]) verallgemeinerte die Schubspannungshypothese dahin, daß bei gegebenen Materialeigenschaften, Vorbehandlung und Temperatur das plastische Verhalten dann beginnen soll, wenn in einem Flächenelement die Schubspannung einen von der Normalspannung abhängigen Grenzwert erreicht. Daraus ergibt sich die Plastizitätsbedingung:

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \varphi(\sigma_1 + \sigma_3),$$

wo φ eine für jedes Material empirisch zu ermittelnde Funktion des angeschriebenen Argumentes ist. Die mittlere Hauptspannung kommt auch in dieser Verallgemeinerung der Schubspannungsbedingung nicht vor.

i) F. Schleicher[3]) verallgemeinerte in ähnlicher Weise die unter f) aufgeführte Plastizitätsbedingung, indem er den Grenzwert der Formänderungsenergie als vom hydrostatischen Druck $-\frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$ abhängig annahm[4]).

Nach den unter h) und i) mitgeteilten Vorbildern läßt sich jede der unter a) bis g) aufgezählten Plastizitätsbedingungen verallgemeinern.

Eine andere Verallgemeinerung der Schubspannungshypothese wird in Nr. 14 skizziert werden.

4. Der experimentellen Ermittlung der Plastizitätsbedingungen sind zahlreiche Arbeiten gewidmet worden. Es haben Versuchsergebnisse veröffentlicht: Tresca (1869), Platt and Hayward (1888), Guest (1900), Hancock (1906), Scoble (1906), Ludwik (1909), Mason (1909), Smith (1909), Turner (1909), Cook and Robertson (1911), v. Kármán (1912), Böker (1915), Becker (1916),

---

[1]) Albert J. Becker, The strength and stiffness of steel under biaxial loading; Univ. of Illinois bulletin **13**, 32 (Bulletin 85, engineering experiment station), 1916.

[2]) O. Mohr, Welche Umstände bedingen die Elastizitätsgrenze und den Bruch eines Materials? ZS. d. Ver. d. Ing. **44**, 1524—1530, 1900; Ges. Abhandl. a. d. Geb. d. techn. Mech., S. 187—219, Berlin 1906.

[3]) F. Schleicher, Die Energiegrenze der Elastizität; ZS. f. angew. Math. u. Mech. **5**, 478—479, 1925, Nr. 6.

[4]) Ein ähnlicher Gedanke (Elastische Konstanten-Funktion des hydrostatischen Druckes) bei Rudolf Girtler, Über das Potential der Spannungskräfte in elastischen Körpern als Maß der Bruchgefahr; Wien. Ber. **116** [2a], 509—555, 1907, Nr. 3. Dieser Gedanke, die Schleichersche Verallgemeinerung der Formänderungsenergiebedingung und die Verallgemeinerung „Grenzwert der Gestaltänderungsenergiefunktion des hydrostatischen Druckes" führen alle drei zu Formeln von der Gestalt: $(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2 = 4(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$, ohne aber deshalb gleichwertig zu sein.

Seely and Putnam (1919), Bonte (1920), Malaval (1923), Seigle et Cretin (1924), Seigle (1925), Crestin (1926)[1]). Von den sehr zahlreichen nichtexperimentellen Behandlungen derselben Frage seien außer den schon genannten diejenigen von Westergard (1920), Hencky (1924), Nádai (1924), Prandtl (1924) erwähnt. An Einkristallen haben Masing, Polanyi und E. Schmid (1923) einschlägige Versuche angestellt.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Ein Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Fließgrenze ist festgestellt; doch ändert sich bei den meisten untersuchten Metallen die Grenzschubspannung fast gar nicht, falls die Änderung des hydrostatischen Druckes von der Größenordnung der Grenzschubspannung bleibt, wie dies z. B. beim Übergang vom einachsigen Zug ($\frac{1}{3}[\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3] = \frac{1}{3}\sigma_1$) über die Torsion ($\frac{1}{3}[\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3] = 0$) zum einachsigen Drucke ($\frac{1}{3}[\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3] = \frac{1}{3}\sigma_3$) der Fall ist. Von den bei Vernachlässigung dieses Einflusses nur noch in Betracht kommenden [in Nr. 3 unter a) bis g) aufgezählten] Hypothesen können die der Normalspannung (a), die der Dehnung (b) und die Beckersche Kopplung der Dehnungs- und der Schubspannungshypothese (g) als widerlegt gelten. Von den drei übrigen Plastizitätsbedingungen (c, d, e, f) läßt sich noch nicht sagen, welche der Wirklichkeit am nächsten kommt; die bekanntgewordenen Messungen sind nicht genau genug, um überzeugend eine der in Frage stehenden Hypothesen als die zu bevorzugende zu erweisen. Nur das ist noch festzustellen, daß bei manchen Experimenten deutliche Abweichungen von der Schubspannungsbedingung beobachtet worden sind.

5. Unter den Gründen, die an der unzureichenden Genauigkeit der besprochenen Messungen schuld sein können, will ich einen hervorheben. Von den genannten Experimentatoren haben nicht alle ihre Aufmerksamkeit auf die Fließgrenze gerichtet. Viele von ihnen haben der ersten merklichen Abweichung vom Hookeschen Gesetz (der Elastizitätsgrenze) die größere Bedeutung beigemessen. Becker[2]) und Seely und Putnam[3]) zeichneten in den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen an die aufgenommenen Kurven Tangenten, deren Winkel gegen die Achse der

[1]) Nachtrag: M'Farlane [veröffentlicht von W. Thomson (Lord Kelvin)] (1887), Bauschinger (1879), Unwin, Föppl (1900), Coker (1901), Crawford (1912).

[2]) Siehe Anmerkung 1 auf S. 918.

[3]) Fred B. Seely and William J. Putnam, The relation between the elastic strengths of steel in tension, compression, and shear. Univ. of Illinois bulletin XVII, 11 (Bulletin 115, engineering experiment station), 1919.

Spannungen den 1,5fachen (Becker) bzw. den 2fachen (Seely und Putnam) Tangens des Winkels zwischen der elastischen Geraden und der Spannungsachse hatten; die Berührungspunkte betrachteten sie als zweckmäßig definierte Grenzen (useful limit points).

Nun ist es zwar für die Technik wichtig zu wissen, bis zu welcher Grenze das Hookesche Gesetz angewendet werden darf. Aber die Abweichungen vom Hookeschen Gesetz entwickeln sich beim Belastungsvorgang oft so allmählich, daß sie zur Definition einer Proportionalitäts- oder Elastizitätsgrenze nicht ohne eine gewisse Willkür herangezogen werden können. Für willkürlich aus einem stetigen Übergang herausgegriffene Stadien sind aber nicht so einfache und leicht erkennbare Gesetzmäßigkeiten zu erwarten, wie für Größen von physikalisch grundlegender Bedeutung. In der Tat werde ich weiter unten (in Nr. 12) zwei Einflüsse nennen können, die die jüngste Vorgeschichte des Materials wohl auf die Elastizitätsgrenze, nicht aber auf die Fließgrenze ausübt.

Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, zunächst die Fließspannungen zu untersuchen. Je besser das rein plastische Verhalten der Materialien erforscht ist, desto leichter wird es sein, die verwickelteren Erscheinungen des Übergangs vom elastischen zum plastischen Zustand aufzuklären.

6. Ich gehe nun dazu über, eigene Experimente zu beschreiben, die bezweckten, die Plastizitätsbedingung der Metalle mit einer Genauigkeit zu ermitteln, die zur Entscheidung zwischen den umstrittenen Hypothesen genügt. Die Versuche wurden ausgeführt im Institut für angewandte Mechanik der Universität Göttingen. Die Anregung dazu ging von Herrn Prof. Dr. Nádai aus. Ihm habe ich zu danken für die stete Beratung und für die Unterstützung bei der Beschaffung der erforderlichen Hilfsmittel. Auch stammen von ihm mehrere der in diesem Aufsatz wiedergegebenen Gedanken. Ich danke ferner Herrn Prof. Dr. Prandtl für die zahlreichen Anregungen, mit denen er meine Arbeit gefördert hat. Eine Anzahl notwendige neue Vorrichtungen wurden von den Herren Prof. Dr. Prandtl und Dr. Nádai entworfen.

Als Versuchsmaterialien wurden als Vertreter zweier Typen Flußeisen (Fig. 1a) und Kupfer (Fig. 1c) gewählt. Außerdem wurde ein dem Institut geschenktes, zufällig geeignetes Nickelrohr untersucht.

Die Versuchskörper waren dünnwandige kreiszylindrische Rohre mit einem lichten Durchmesser zwischen 25 und 27 mm. Die Wandstärke wurde so gleichmäßig hergestellt, wie es mit den Mitteln des Instituts möglich war; sie betrug auf einer meist 18 cm, bei dem Rohre Fe III 4 nur 7 cm langen Strecke zwischen 0,6 und 1,6 mm und wies bei manchen Rohren Schwankungen bis 0,1 mm um den

Mittelwert auf. (Die Versuche an den Rohren mit noch unregelmäßigerer Wandstärke sind in den hier wiedergegebenen Diagrammen nicht berücksichtigt.)

Um von der Fabrikation herrührende Anisotropien soweit wie möglich zu beseitigen, sind die Rohre geglüht worden, die meisten im elektrischen Ofen[1]) unterm Wasserstoffstrom, und zwar die eisernen bei über 930° (unter 1000°), die kupfernen bei 500 bis 600°, das aus Nickel bei 900° C.

Danach wurden die Versuchskörper mittels Zeissscher Mikrometerschrauben ausgemessen. Ich benutzte dabei ein nach Angaben von Prandtl hergestelltes Instrument, mit dem man die Wandstärke von bis 30 cm langen nicht zu engen Rohren punktweise messen kann.

Zu den Versuchen wurden die Versuchskörper in eine 15-t-Zerreißmaschine mit Laufgewicht von Mohr und Federhaff eingebaut. Die Befestigungsvorrichtungen gestatteten, das eingebaute Rohr gleichzeitig durch Längszug und durch hydraulischen Innendruck zu belasten.

7. Bei dieser Belastung entsteht in der Rohrwand ein Spannungszustand, dessen Hauptachsen überall parallel der Zylinderachse, dem Zylinderradius und der auf beiden Richtungen senkrecht stehenden Tangente sind. Die Hauptspannungen seien in der angegebenen Reihenfolge σ_l, σ_r und σ_t genannt.

σ_r ist am inneren Zylindermantel gleich dem hydraulischen Innendruck, am äußeren Zylindermantel gleich Null. Die Funktionen, nach denen die Spannungen von den Halbmessern der übrigen Zylinderschichten abhängen, sind nicht bekannt. Wir können aber, da bei unseren geringen Wandstärken der Innendruck klein ist gegen σ_l und σ_t, diese Abhängigkeit durch lineare Funktionen annähern. Dann erhalten wir für die Hauptspannungen die Mittelwerte:

$$\sigma_l = \frac{g+\pi(r-h)^2 p}{f} = \frac{g+\pi(r^2-2rh+h^2)p}{f},$$

$$\sigma_t = \frac{r-h}{2h} p = \frac{\pi r^2 p}{2\pi r h} - \frac{p}{2} = 2\frac{Fp}{f} - \frac{p}{2},$$

$$\sigma_r = -\frac{p}{2}$$

und bei Vernachlässigung von h^2 gegen r^2:

$$\sigma_l = \frac{g+Fp}{f} - \frac{p}{2}.$$

Dabei sind g der von der Zerreißmaschine ausgeübte Längszug, p der absolute Betrag des Innendrucks, r das arithmetische Mittel des größten und des kleinsten Zylinderradius, h die halbe Wandstärke, $f = \pi(r+h)^2 - \pi(r-h)^2 = 4\pi r h$ die Querschnittfläche und $F = \pi r^2$. Für die Hauptspannungsdifferenzen erhalten wir

$$\sigma_l - \sigma_r = \frac{g+Fp}{f},$$

$$\sigma_t - \sigma_r = 2\frac{Fp}{f},$$

$$\sigma_l - \sigma_t = \frac{g-Fp}{f}.$$

[1]) Der Helmholtzgesellschaft zur Förderung der physikalisch-technischen Forschung danke ich für den Röhrenofen von Heraeus, den ich bei meinen Versuchen benutzt habe.

Im folgenden werde ich zur Charakterisierung von Spannungszuständen noch eine mit μ bezeichnete Zahl benutzen. Sie wird dazu dienen, die Stärke der mittleren Hauptspannung auf die Stärken der äußeren Hauptspannungen zu beziehen. Dazu definiere ich sie so, daß

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} + \mu \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2}$$

ist, also

$$\mu = \frac{\sigma_2 - \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2}}{\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2}} = 2\,\frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\sigma_1 - \sigma_3} - 1.$$

Wegen

$$\sigma_1 \geqq \sigma_2 \geqq \sigma_3$$

gilt

$$-1 \leqq \mu \leqq +1.$$

Und zwar ist bei einachsigem Zug $\mu = -1$, bei reinem Schub $\mu = 0$, bei einachsigem Druck $\mu = +1$.

Bei den oben näherungsweise berechneten durch Zug und Innendruck in dünnwandigen Rohren erzeugten Spannungszuständen ist μ nur vom Quotienten $\frac{g}{p}$ abhängig.

8. Mit jedem Versuchskörper wurden eine Anzahl Spannungs-Dehnungs-Kurven aufgenommen; und zwar wurde bei jedem Teilversuch das Verhältnis des Zuges g zum Innendruck p und damit die Größe μ konstant gehalten. Die Versuche wurden so geführt, daß die aufgenommenen Kurven als solche einer konstanten langsamen Fließgeschwindigkeit betrachtet werden können. Zu diesem Zwecke wurde, sobald der plastische Zustand erreicht war, immer nach durchschnittlich 0,1 Proz. größter Verlängerung 3 bis 5 Minuten gewartet und erst dann die Belastung ermittelt. Auf Anraten von Nádai wurde in jedem Teilversuch so lange (um etwa 0,6 Proz.) gedehnt, bis der Verlauf der rein plastischen Kurve erkennbar wurde. Dies Verfahren ermöglichte die gleich zu schildernde Methode der Elimination der Verfestigung und hat dadurch das oben begründete Studium der Fließspannungen (statt der Fließgrenze) veranlaßt.

In den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen wurden als Ordinaten die größten Hauptspannungsdifferenzen $\sigma_1 - \sigma_3$ aufgetragen; als Abszissen wurden die axialen oder tangentialen Verlängerungen je Längeneinheit (ε_l oder ε_t) gewählt. Diese Verlängerungen konnten während der Ver-

suche mit geeigneten Apparaten gemessen werden. In den Diagrammen wurden sie zur Summe der gleichgerichteten Verlängerungen durch die vorangegangenen Teilversuche hinzugezählt. In Fig. 3 und 4 sind als Beispiele die Diagramme eines Eisenrohrs (Fe III 4) und eines Kupferrohrs (Cu 6) wiedergegeben. In meiner am Anfang erwähnten ersten Mitteilung in der ZS. f. angew. Math. u. Mech. **5**, 143 ist das Diagramm des Eisenrohrs Fe III 5 abgebildet.

In die Reihe der Teilversuche an jedem Versuchskörper wurden eine Anzahl Versuche mit reinem Zug ($p = 0$, $\mu = -1$) aufgenommen. Die rein plastischen Teile der dabei ermittelten Kurven wurden durch interpolierende, in Fig. 3 und 4 gestrichelt gezeichnete Kurven verbunden. Diese geben offenbar die Abhängigkeit der Fließzugspannung σ_z von den vorangegangenen plastischen Dehnungen an. [Es ist möglich, daß die von den interpolierten und den interpolierenden Kurven zusammengesetzten σ_z-Kurven etwas anders verlaufen als die Kurven, die man aus ununterbrochenen reinen Zugversuchen erhalten haben würde; denn die Verfestigung bei der Verformung unter dreiachsigen Spannungszuständen kann ja in anderer Weise mit der größten Verlängerung zusammenhängen als bei der Verformung durch einachsigen Zug. Der Unterschied kann aber nur gering sein, da die σ_z-Kurven mit nur seltenen und geringen Schwankungen fast ebenso gleichmäßig (ohne Wendepunkte) ansteigen wie gewöhnliche Spannungs-Dehnungs-Kurven.]

Damit ist ein Mittel gewonnen, die bei der Ermittlung der Plastizitätsbedingung störende Verfestigung zu eliminieren. Man braucht nur auf jeder Teilkurve einen geeigneten Wert der aufgetragenen Differenzen der plastischen Hauptspannungen und an der interpolierenden Kurve den zur gleichen Dehnung gehörigen Wert σ_z abzulesen. Daraus errechnet man leicht den Quotienten $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z}$. Außerdem berechnet man aus dem konstant gehaltenen Quotienten $\frac{q}{p}$ den zugehörigen Wert von μ.

Man könnte noch einwenden, daß die Verfestigung möglicherweise eine gerichtete Erscheinung sei, d. h. bei Neubelastung eines vorher unter einem beliebigen Spannungszustand verfestigten Körperelements die Fließgrenze auch von der etwa gewechselten Orientierung des Hauptachsenkreuzes des Spannungstensors abhänge. Dagegen spricht aber, daß man gerichtete Festigkeitseigenschaften zwar bei sehr stark gedehnten Metallen, z. B. gezogenen Drähten und gewalzten Blechen, beobachtet hat, nicht aber bei den hier ins Auge gefaßten sehr viel geringeren Dehnungsgraden,

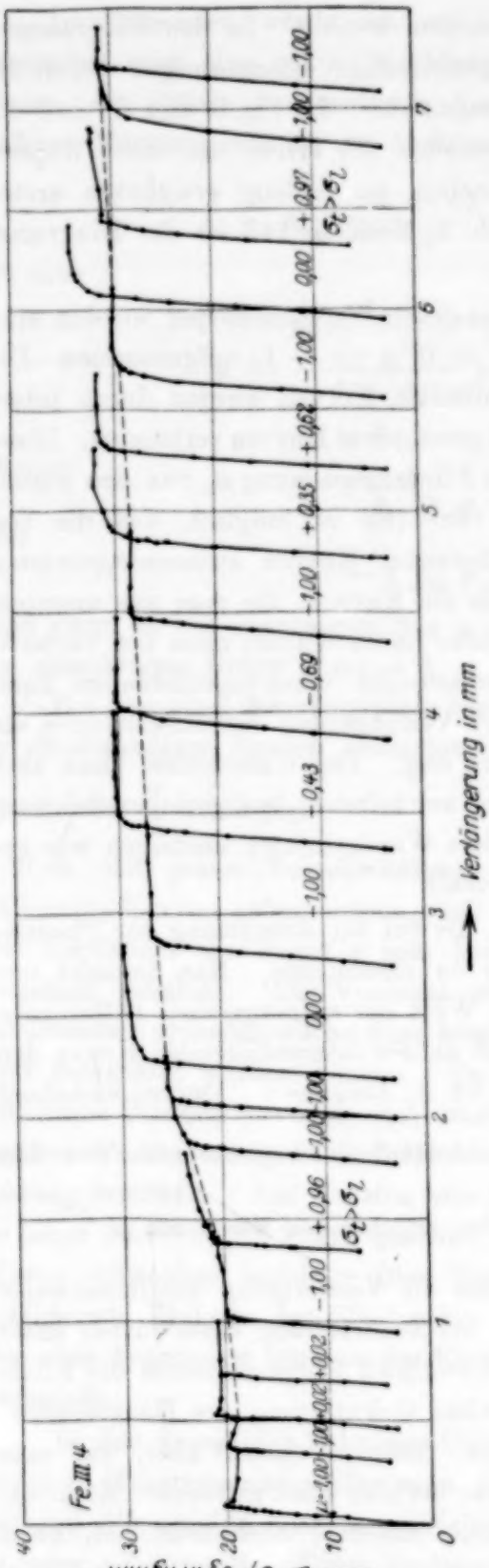

Fe III 4
größte Hauptspannungsdifferenz $\sigma_1-\sigma_3$ in kg mm^{-2}
Verlängerung in mm
$\sigma_2<\sigma_1$
$\sigma_2>\sigma_1$

Fig. 3.

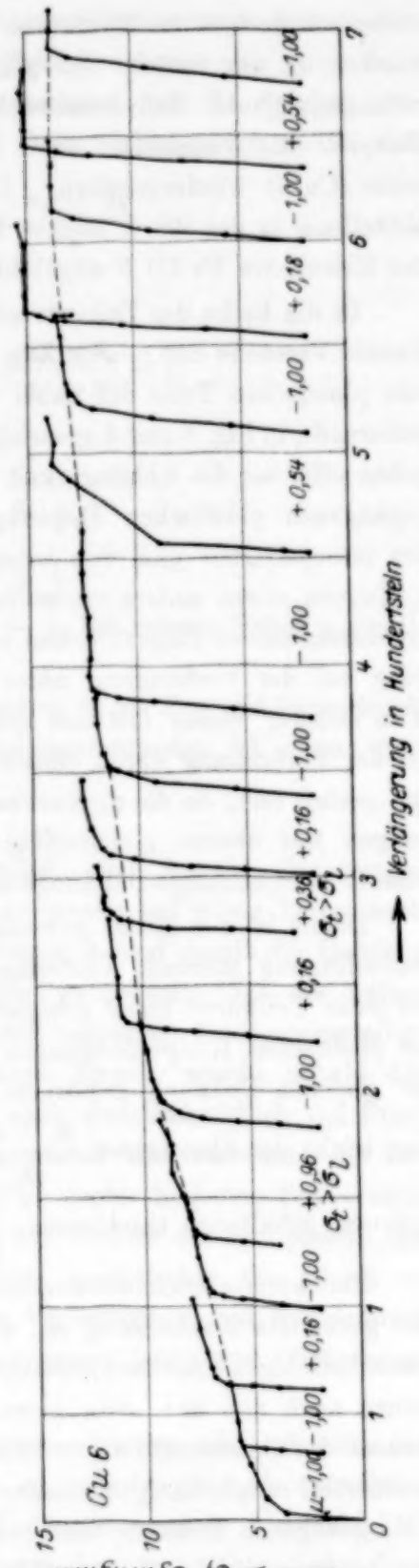

Cu 6
größte Hauptspannungsdifferenz $\sigma_1-\sigma_3$ in kg mm^{-2}
Verlängerung in Hundertsteln
$\sigma_2<\sigma_1$
$\sigma_2>\sigma_1$

Fig. 4.

obwohl in manchen Fällen auch bei ihnen schon die Verfestigung einen beträchtlichen Teil der Fließspannungen ausmacht. Wir können also in der Tat, wie es in den in Nr. 3 unter a) bis g) genannten Hypothesen stillschweigend vorausgesetzt ist, die Festigkeit gegen bleibende Verformung als durch eine einzige Größe (hier σ_z) beschreibbar betrachten.

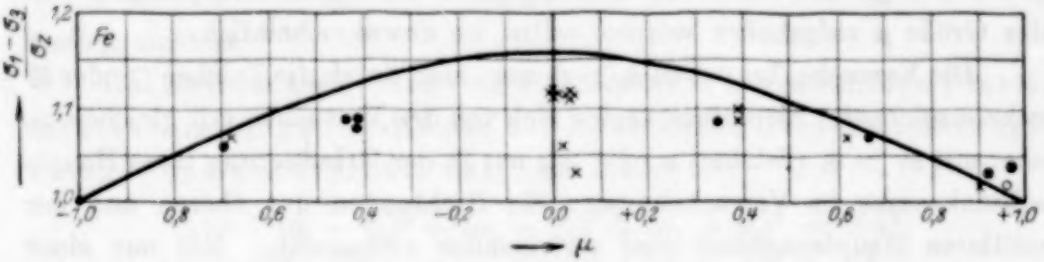


Fig. 5.

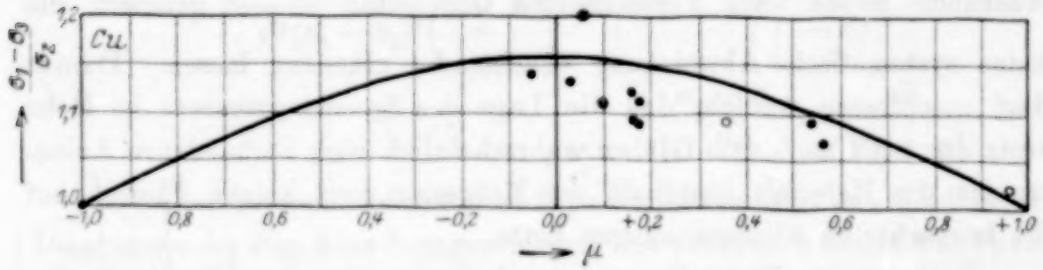


Fig. 6.

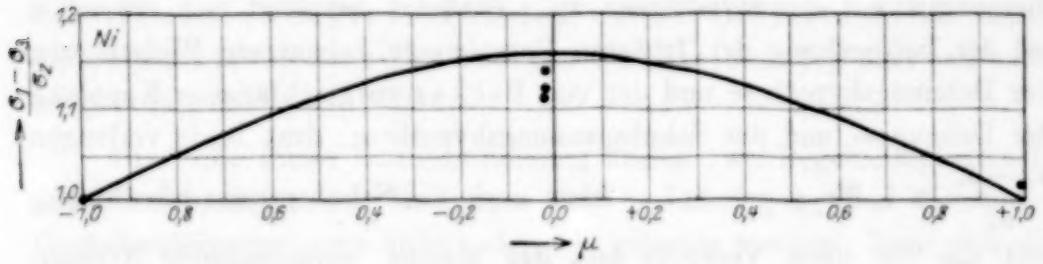


Fig. 7.

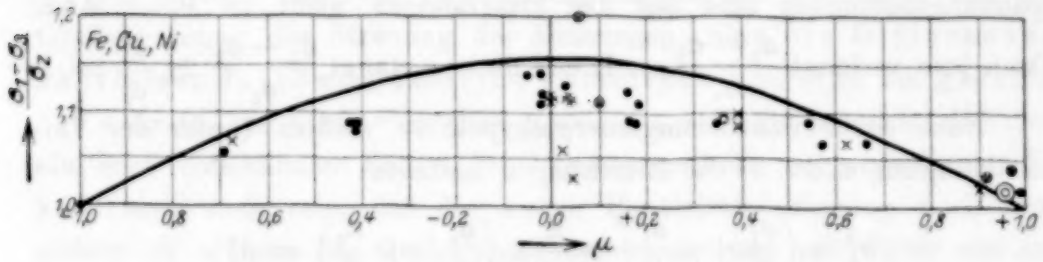


Fig. 8.

Abhängigkeit der Fließspannungen von der mittleren Hauptspannung.

9. In den Diagrammen der Fig. 5 bis 8 sind die Resultate eingetragen. Nach der Definition von σ_z ist

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} = 1 \quad \text{für} \quad \mu = -1.$$

Der Umstand, daß auch für $\mu = +1$ sich $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} \approx 1$ ergeben hat, rechtfertigt die Annahme, daß bei allen hier beschriebenen Versuchen der Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Fließspannungen keine Rolle spielt; denn daß dieser Einfluß gering ist, ist bekannt, und daß er bei $\mu = +1$ gerade durch die Abhängigkeit der Fließschubspannung von der Größe μ aufgehoben werden sollte, ist unwahrscheinlich.

Die Versuche, bei denen $\sigma_t > \sigma_l$ war, sind durch die Zeichen ○ oder ⊗ gekennzeichnet. Sie unterscheiden sich von den Versuchen mit gleichem μ, aber mit $\sigma_l > \sigma_t$ (Zeichen ● oder ×), nur in der Orientierung ihres Hauptachsenkreuzes im Versuchskörper: die Richtungen der oberen und der mittleren Hauptspannung sind miteinander vertauscht. Mit nur einer Ausnahme haben beide Versuchsarten Quotienten $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z}$ geliefert, die keine systematische Abweichung voneinander erkennen lassen. Daraus darf geschlossen werden, daß die Lage des Spannungstensors im Rohr trotz der auch nach dem Glühen wahrscheinlich noch vorhandenen Anisotropien des Materials innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die beobachteten Fließspannungen hatte.

Nach diesen Feststellungen wenden wir uns dem Vergleich der Messungen mit den Hypothesen zu. Zunächst bestätigt sich die schon bei der Besprechung der früheren Experimente behauptete Widerlegung der Dehnungshypothese und der von Becker vorgeschlagenen Kopplung der Dehnungs- und der Schubspannungshypothese; denn beide verlangen $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} > 1$ für $\mu = +1$. Aber auch die Schubspannungsbedingung und die für diese Versuche fast das gleiche voraussagende Normalspannungsbedingung sind mit den Diagrammen nicht zu vereinbaren. Denn jene verlangt $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} = 1$, und diese verlangt $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} \approx \frac{\sigma_1}{\sigma_z} = 1$.

Nach der Formänderungsenergiehypothese müßten (unter der Vernachlässigung $\sigma_r = 0$) die Beziehungen bestehen:

$$\sigma_1^2 + \left(\frac{\sigma_1}{2} + \mu\,\frac{\sigma_1}{2}\right)^2 - \frac{2}{m}\,\sigma_1\left(\frac{\sigma_1}{2} + \mu\,\frac{\sigma_1}{2}\right) = \sigma_z^2,$$

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} = \frac{\sigma_1}{\sigma_z} = \sqrt{\frac{1}{1 + \left(\frac{1+\mu}{2}\right)^2 - \frac{2}{m}\,\frac{1+\mu}{2}}}$$

$$= \sqrt{\frac{4\,m}{5\,m - 4 + 2\,(m-2)\,\mu + m\,\mu^2}} \xrightarrow[\mu = +1]{} \sqrt{\frac{m}{2\,(m-1)}} < 0{,}9.$$

Demnach müßten die Punkte der Diagramme der Fig. 5 bis 8 auf einer Kurve liegen, deren Ordinaten bei $\mu = -1$ und bei $\mu = \frac{4-m}{m}$ (also zwischen $\mu = 0$ und $\mu = +\frac{1}{3}$) gleich 1, bei $\mu = +1$ kleiner als 0,9 sind und bei $\mu = \frac{2-m}{m}$ ein Maximum haben. Auch diese Voraussagen treffen nicht zu.

Bei weitem am besten von allen in Nr. 3 aufgezählten Plastizitätsbedingungen stellt die der konstanten Gestaltänderungsenergie den Sachverhalt dar. Sie behauptet:

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 + \sigma_3)^2 = 2\sigma_z^2,$$
$$(\sigma_1 - \sigma_3)^2 - (\sigma_1 - \sigma_3)(\sigma_2 - \sigma_3) + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 = \sigma_z^2,$$
$$(\sigma_1 - \sigma_3)^2 \left(1 - \frac{1+\mu}{2} + \left(\frac{1+\mu}{2}\right)^2\right) = \sigma_z^2,$$
$$\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z} = \frac{2}{\sqrt{3+\mu^2}}.$$

Die der letzten Gleichung entsprechenden Kurven sind in die Diagramme der Fig. 5 bis 8 eingezeichnet. Sie stimmen dem Charakter nach gut überein mit den Streifen, in denen die die Messungen darstellenden Punkte sich häufen, und die Ordinatendifferenzen zwischen diesen Streifen und den eingezeichneten Kurven sind nirgends größer als 0,035.

10. Trotz dieser Übereinstimmung dürfen zwei Regelmäßigkeiten in den Abweichungen der Messungen von der Bedingung der konstanten Gestaltänderungsenergie nicht außer acht gelassen werden. Zwar sind die 3 Proz. mittlere Differenz zwischen Messungen und Hypothese von der Größenordnung der Streuung der Messungen; aber die Differenzen haben fast durchweg dasselbe Vorzeichen und sind am größten bei $\mu = 0$, am kleinsten bei $\mu = +1$. Es ist möglich, daß dem ein noch unbekannter Fehler der Versuchsmethode zugrunde liegt. Es kann aber auch sein, daß die wahre Plastizitätsbedingung noch eine andere ist als die der Gestaltänderungsenergie und mit dieser nur auf einige Hundertstel genau übereinstimmt. Schließlich kann es sich auch um einen Rest der nun zu besprechenden, anderen regelmäßigen Abweichung handeln.

In den Diagrammen der Fig. 5 und 8 sind zwei Punkte zu finden, deren Ordinaten wesentlich kleiner als die der anderen Punkte über der gleichen und den benachbarten Abszissen, aber immer noch größer als 1

sind. Solche kleineren Werte von $\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_z}$ sind in größerer Anzahl gemessen worden in den Versuchen, die an Eisenrohren mit weniger gleichmäßiger Wandstärke angestellt wurden und deshalb, weil vielleicht fehlerhaft, hier nicht wiedergegeben sind (in Fig. 3 meiner oben erwähnten ersten Mitteilung über dieses Thema sind sie durch Kreuze angedeutet). Nun zeigt eine dahingehende Überprüfung, daß die Versuche, aus denen diese aus der Reihe fallenden Resultate erhalten sind, stets zu den ersten an den ursprünglich jungfräulichen Eisenrohren gehören. Es scheint also, daß die Plastizitätsbedingung des jungfräulichen Eisens quantitativ ähnlicher der der konstanten Schubspannung sei und erst unter dem Einfluß der plastischen Verformung zu der der konstanten Gestaltänderungsenergie „heranreife". Vielleicht ist in diesem anscheinenden Wechsel der Plastizitätsbedingung einer der Gründe für die große Streuung mancher älteren Versuche über die Fließgrenze zu finden.

Man muß sich fragen, ob es sich bei diesem Wechsel der Plastizitätsbedingungen um einen Vorgang handelt, der in jedem homogenen quasiisotropen Körperelement stattfindet. Diese Auffassung ist zwar zulässig, kann aber durchaus nicht als durch die mitgeteilte Beobachtung bewiesen gelten.

Es ist nämlich bekannt [siehe z. B. A. Nádai][1]), daß ein einem Zugversuch unterworfener Eisenstab mit konstantem Querschnitt nicht an allen Stellen gleichzeitig beginnt, sich plastisch zu verhalten, daß vielmehr der plastische Zustand an einer Stelle zuerst erreicht wird und erst im Verlauf der Dehnung von dort aus sich ausbreitet. Um einen Anhalt darüber zu gewinnen, wie weit diese Ausbreitung der Plastizität meine Messungen beeinflußt hat, riet mir Nádai, nach jedem Teilversuch die Außendurchmesser der Versuchskörper mit der Mikrometerschraube nachzumessen. Da bei den meisten Versuchen die plastische Dehnung auch die Rohrweite veränderte, konnte man so feststellen, welche Querschnitte sich plastisch gedehnt hatten. Es zeigte sich, daß nicht nur die Eisen-, sondern auch die Kupferrohre erst um 1 bis 2 Proz. verlängert werden mußten, ehe sie sich auf der ganzen Meßstrecke gleichmäßig plastisch verhielten. An manchen Versuchskörpern wurde deutlich beobachtet, wie sie ihre Durchmesser im ersten Teilversuch nur an einem Ende der Meßstrecke änderten, im zweiten Teilversuch nur auf einer an-

[1]) A. Nádai, Die Fließgrenze des Eisens; Schweiz. Bauztg. **83**, 157—160, 172—175, Nr. 14 und 15, 1924.

schließenden Teilstrecke, und zwar beidemal um annähernd den gleichen Betrag; im dritten Versuch erreichte die Plastizität das andere Ende der Meßstrecke, und von nun an stellten sich auf der ganzen Meßlänge annähernd gleiche Aufweitungen ein.

Demnach ist, solange die beschriebene Ausbreitung der Plastizität dauert, in jedem Augenblick der Vorgang der bildsamen Verformung beschränkt auf das Material in dünnen Grenzschichten zwischen schon plastisch und nur elastisch deformierten Teilen des Versuchskörpers, und es kann sein, daß diese Grenzschichten so dünn sind, daß sie nicht als quasiisotrop angesehen werden dürfen. Ohne die Voraussetzung der Quasiisotropie sind wir aber nicht in der Lage, die wahren Spannungen zu berechnen, und somit können wir aus den Versuchen, während deren sie nicht erfüllt war, keine Schlüsse auf die Plastizitätsbedingung der Körperelemente ziehen.

Dagegen muß nach der Ausbreitung der Plastizität die gemessene Plastizitätsbedingung annähernd identisch sein mit der der quasiisotropen Körperelemente, das sind solche Körperelemente, die klein sind gegen alle Körperausmaße, aber groß gegen die Kristallitgröße. Mit Rücksicht hierauf sind in den Diagrammen der Fig. 5 bis 8 die Versuche mit längs der Meßlänge stark schwankenden Aufweitungen durch Kreuze (× oder ⊗), die anderen durch Punkte • oder Ringe ○ dargestellt.

Da die bessere Übereinstimmung der jungfräulichen Plastizitätsbedingung mit der Schubspannungsbedingung besonders häufig an denjenigen Eisenrohren beobachtet wurde, deren Querschnittfläche und deren Wandstärke innerhalb der Querschnitte stark schwankten, so muß angenommen werden, daß die Dauer des Ausbreitungsvorganges des plastischen Verhaltens über Körper mit annähernd konstantem Querschnitt außer von der Homogenität des Materials (und vielleicht auch der Oberflächenbeschaffenheit) auch stark von den Schwankungen des Querschnittes abhängt.

Auf die Plastizitätsbedingung der einzelnen Kristallite vermögen wir aus unseren Feststellungen keine Schlüsse zu ziehen. Es kann sein, daß sie der Schubspannungsbedingung gehorchen, und, wie Prandtl bemerkte, das andere Verhalten der quasiisotropen Metallkörper eine Folge ist der statistischen Unordnung der Kristallite[1]) (s. Nr. 14) oder jener wahrscheinlich in den Materialien vorhandenen Hohlräume, deren Bedeutung für die Bruchvorgänge von A. A. Griffith[2]) bewiesen worden ist.

---

[1]) Diskussionsbemerkung in der Versammlung der Gesellschaft für angewandte Mathematik und Mechanik am 6. bis 7. März 1925 in Dresden.

[2]) A. A. Griffith, The phenomena of rupture and flow in solids; Phil. Trans. (A) **221**, 163—198, 1921. The theory of rupture; Proc. of the first intern. Congr. f. appl. mech. Delft 1924, S. 55—63.

11. Von dem nun gewonnenen Standpunkte aus sei ein Blick geworfen auf eine Arbeit von P. Ludwik und R. Scheu[1]). Darin sind Versuche an Kupfer zur Ermittlung der Abhängigkeit der Fließspannungen von der Kaltverformung mitgeteilt. Die Verfasser finden für gleiche Grade der spezifischen Schiebung aus den Zug- und den Druckversuchen gleiche, aus den Torsionsversuchen um 14 Proz. höhere wahre Fließschubspannungen.

Indem die Verfasser die von ihnen am jungfräulichen Material bestätigte Schubspannungebedingung auch für ihre großen Dehnungen als gültig voraussetzen, ziehen sie die Verschiedenartigkeit der Fließvorgänge (Drehung der Gleitflächen im Material) unter Zug und Druck einerseits und unter Torsion andererseits zur Erklärung ihrer Beobachtung heran.

Nimmt man dagegen an, daß das verwendete Material der gleichen Plastizitätsbedingung gehorcht hat wie das von uns untersuchte Kupfer, so stimmen die Messungen von Ludwik und Scheu und die unseren überein bis auf den unterhalb der Fehlergrenze liegenden Betrag von 1,5 Proz. der Spannungen. Dabei ist zu bemerken, daß in allen unseren Versuchen die Fließvorgänge wesentlich gleichartig waren, insbesondere in bezug auf die Drehung der Gleitflächen im Material sich nicht so voneinander unterschieden, wie es die im Zug- (Druck-) und im Torsionsversuch tun.

12. Zum Schluß seien noch die beiden schon in Nr. 5 erwähnten Beobachtungen mitgeteilt, die beim Studium der Elastizitätsgrenze beachtet werden müssen. Nádai bemerkte als erster bei der Betrachtung der Spannungs-Dehnungs-Kurven (Fig. 3 und 4), daß in der Regel (nicht immer) bei denjenigen Teilversuchen, bei denen derselbe Wert von μ innegehalten worden war wie beim vorangegangenen Teilversuch, der Übergang von der elastischen Geraden zum rein plastischen Kurventeil knickartig ist, wie der in Fig. 1b abgebildete, dagegen ein Wechsel von μ einen mehr kurvenförmigen Übergang (Fig. 1c) bewirkt.

Über diese Erscheinung lagert sich noch ein bekannter, anderer Effekt: Läßt man auf eine plastische Verformung den nächsten Versuch erst nach mindestens einigen Stunden folgen, so werden die Abweichungen von der elastischen Geraden erst bei höheren Spannungen merklich als in dem Falle, daß man beide Versuche kurz hintereinander macht; bis-

[1]) P. Ludwik und R. Scheu, Vergleichende Zug-, Druck-, Dreh- und Walzversuche: Stahl und Eisen 45, 373—381, 1925, Nr. 11.

weilen ist die Belastungskurve sogar von Anfang an gekrümmt [vgl. z. B. F. Körber und W. Rohland[1])]. (Hier wie überall in diesem Aufsatze ist vorausgesetzt, daß der betrachtete Körper nach Beginn der ersten bildsamen Verformung keine Warmbehandlung mehr erfährt.)

Sehen wir von diesem Zeiteffekt ab, so erkennen wir, daß gegenüber dem gleichen Spannungszustande, unter dem das Material zuletzt bleibend verformt worden ist, die Elastizitätsgrenze um einen geringen Betrag unterhalb der Fließgrenze liegt, daß dagegen ein Wechsel des Spannungszustandes den Unterschied zwischen beiden Grenzen beträchtlich vergrößern kann. An dem Sonderfall der Aufeinanderfolge von Zug- und Druckversuchen ist diese Erscheinung schon längst beobachtet und als Bauschinger-Effekt bekannt. [Sie äußert sich in diesem Falle wegen der Gleichheit der Fließgrenzen als Erniedrigung der Elastizitätsgrenze. Neuere Arbeiten hierüber siehe G. Masing und M. Mauksch[2])] Wir erkennen jetzt, daß er nicht auf den Wechsel von Zug- und Druckspannungen beschränkt ist, sondern auch schon durch einen Wechsel des Verhältnisses der mittleren zu den äußeren Hauptspannungen verursacht wird.

II. Die Fließgeschwindigkeiten.

13. Wir wenden uns nun dem plastischen Dehnungsgesetze zu. Die Fließgeschwindigkeiten eines quasiisotropen Körperelementes bilden einen symmetrischen Tensor. Seine 6 Komponenten müssen mit den 6 Komponenten des Spannungstensors durch 6 Gleichungen zusammenhängen. Davon sind 3 Gleichungen dadurch gegeben, daß die Hauptachsen der beiden Tensoren gleichgerichtet sein müssen [de Saint-Venant[3])]; denn für ein anderes Verhalten des Materials liegt kein Grund vor. Weiter ist bekannt, daß die Metalle erst bei großen bleibenden Verformungen ihr Volumen merklich ändern. Das ergibt für die Hauptachsen $\dot{\varepsilon}_1$, $\dot{\varepsilon}_2$, $\dot{\varepsilon}_3$

[1]) Friedrich Körber und Walter Rohland, Das elastische Verhalten kaltgereckten Stahles; Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Institut f. Eisenforschung V, **35**, 37—54, 1924.

[2]) G. Masing und W. Mauksch, Einfluß der plastischen Dehnung und Stauchung auf die Festigkeitseigenschaften und inneren Spannungen des Messings. Wissensch. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern IV, Nr. 1, S. 74—90, 1925.

[3]) M. de Saint-Venant, Mémoire sur l'établissement des équations de mouvements intérieurs opérés dans les corps solides ductiles au delà des limites où l'élasticité pourrait les ramener à leur premier état; C. R. **70**, 473—480, 1870; Journ. de math. pures et appl. (2) **16**, 308—316, Paris 1871.

des Tensors der Fließgeschwindigkeiten die die Volumenbeständigkeit ausdrückende Gleichung:

$$\dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2 + \dot{\varepsilon}_3 = 0.$$

Die fünfte und sechste Gleichung müssen die Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeiten vom Spannungszustande beschreiben. Wenn wir aber auf die Kenntnis der Absolutwerte der Fließgeschwindigkeiten verzichten und uns auf langsame Fließgeschwindigkeiten beschränken, so können wir als fünfte Gleichung näherungsweise die Plastizitätsbedingung benutzen.

Über die nun allein noch fehlende sechste Beziehung wissen wir nur, daß, wenn zwei Hauptspannungen einander gleich sind, wegen der vorausgesetzten Quasiisotropie aus Symmetriegründen auch die beiden entsprechenden Hauptfließgeschwindigkeiten gleich sein müssen. Außerdem ist noch bekannt, daß bleibend tordierte Rundstäbe nur bei großen Verdrehungen ihren Durchmesser merklich ändern. Aus dieser Beobachtung und aus der Annahme, daß die gesuchte Beziehung ebenso wie die Plastizitätsbedingung wenig oder gar nicht vom hydrostatischen Druck abhängt, folgt, daß die mittlere Hauptfließgeschwindigkeit (das ist die mit der mittleren Hauptspannung gleichgerichtete Hauptfließgeschwindigkeit) null ist, wenn die mittlere Hauptspannung gleich dem arithmetischen Mittel der beiden äußeren ist. Bedienen wir uns der zu μ analog definierten Größe

$$\nu = \frac{\dot{\varepsilon}_2 - \frac{\dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_3}{2}}{\frac{\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_3}{2}} = 2\,\frac{\dot{\varepsilon}_2 - \dot{\varepsilon}_3}{\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_3} - 1$$

als Maß für die mittlere Hauptfließgeschwindigkeit, und wählen wir die Indizes der Hauptfließgeschwindigkeiten gleich denen der gleichgerichteten Hauptspannungen, so drücken sich diese Feststellungen aus durch:

$$\nu = -1 \text{ für } \mu = -1, \qquad \nu = 0 \text{ für } \mu = 0,$$
$$\nu = +1 \text{ für } \mu = +1.$$

Experimente, die zur Ermittlung der gesuchten allgemeinen Abhängigkeit der Größe ν von μ und gegebenenfalls vom hydrostatischen Druck dienen könnten, sind mir nicht bekannt geworden. Wohl aber sind einige Annahmen darüber in der Literatur vertreten worden.

14. Den de-Saint-Venantschen Gedanken von der Ähnlichkeit zwischen den Gesetzen der plastischen Formänderung fester Körper und denen der Strömung

zäher Flüssigkeiten[1])[2]) formulierte zuerst Lévy[3]) in Gleichungen, die in unserer Schreibweise lauten:

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_2} = \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{\dot{\varepsilon}_2 - \dot{\varepsilon}_3} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_3} \quad \text{oder} \quad \nu = \mu.$$

Sie sagen aus, daß die zeitlichen Ableitungen der bleibenden Schiebungen proportional seien den sie bewirkenden Schubspannungen. [Die aus diesem Ansatz und aus der Plastizitätsbedingung der konstanten Gestaltänderungsenergie folgenden Gleichungssysteme sind von R. v. Mises[4]) und H. Hencky[5]) behandelt worden.]

Haar und v. Kármán[6]) haben aus der annähernden Gültigkeit der Schubspannungsbedingung die Annahme abgeleitet, daß in der Richtung der mittleren Hauptspannung überhaupt keine bleibenden Dehnungen auftreten. Sie unterscheiden deshalb zwischen vollplastischen Zuständen mit

$$\mu = \pm 1 \quad \text{und} \quad \nu = \pm 1$$

(zwei Hauptspannungen und die beiden gleichgerichteten Hauptfließgeschwindigkeiten sind einander gleich), und halbplastischen Zuständen mit

$$-1 < \mu < +1 \quad \text{und} \quad \nu = 0$$

(die drei Hauptspannungen sind verschieden; die mittlere Hauptfließgeschwindigkeit ist null).

Nach einem bisher nicht veröffentlichten Gedanken von Prandtl kann diese Annahme für Metalle folgendermaßen verallgemeinert werden: Man weiß, daß bei der bleibenden Verformung von Metallen in den Kristalliten Gleitungen (Translationen im Sinne der Kristallographen) vor sich gehen unter nur geringer Drehung der Kristallite gegen ihre Umgebung. Da in den Kristalliten gewisse Ebenen (Gleitebenen) und darin gewisse Richtungen (Gleitrichtungen) ausgezeichnet sind, in denen allein Gleitungen stattfinden können, und im quasiisotropen Körper diese Gleitebenen und Gleitrichtungen auf alle Richtungen des Raumes gleichmäßig verteilt sind, so beginnen die bleibenden Verformungen mit Gleitungen in nur wenigen dafür günstig orientierten Kristalliten. Durch die dabei auftretenden lokalen Spannungserhöhungen werden auch die anderen Kristallite deformiert. Aus diesem Mechanismus ist zunächst eine Verfestigung (Orientierungsverfestigung) erklärbar [Tammann und Faust[7]),

---

[1]) Siehe Anmerkung 3, S. 931.

[2]) Der von de Saint-Venant mit „fluide visqueux" bezeichnete Begriff deckt sich nicht mit dem heutigen der zähen Flüssigkeit.

[3]) Maurice Lévy, Extrait du mémoire sur les équations générales des mouvements intérieurs des corps solides ductiles au delà des limites où l'élasticité pourrait les ramener à leur premier état. C. R. **70**, 1323—1325, 1870; Journ. de math. pures et appl. (2) **16**, 369—372, Paris 1871.

[4]) Siehe Anmerkung 4, S. 917.

[5]) Heinrich Hencky, Zur Theorie der plastischen Deformationen ...; Proc. of the first intern. Congr. f. appl. mech. Delft 1924, S. 312—316; ZS. f. angew. Math. u. Mech. **4**, 323—334, 1924, Nr. 4. Über langsame stationäre Strömungen in plastischen Massen ...; ebenda **5**, 115—124, 1925, Nr. 2. Die Bewegungsgleichungen beim nichtstationären Fließen plastischer Massen; ebenda **5**, 144—146, 1925, Nr. 2. Über das Wesen der plastischen Verformung; ZS. d. Ver. d. Ing. **69**, 695—696, 1253—1254, 1925, Nr. 20 und 39.

[6]) Alfred Haar und Theodor v. Kármán, Zur Theorie der Spannungszustände in plastischen und sandartigen Medien; Gött. Nachr. 1909, S. 204—218.

[7]) G. Tammann und O. Faust, ZS. f. phys. Chem. **75**, 1910. Gustav Tammann, Lehrbuch der Metallographie, 1923.

v. Kármán[1])], die sich aber als ein nur geringer Anteil der wirklich beobachteten Verfestigung erwiesen hat. Ein weit überwiegender Teilbetrag der Verfestigung muß in innerkristallinischen Vorgängen begründet sein. Siehe Masing und Polanyi[2]). Außerdem aber liefert dieser Mechanismus — so erkannte Prandtl — auch Verlängerungen oder Verkürzungen in der mittleren Hauptrichtung des „statistischen" Spannungszustandes. Von der genauen Durchführung des Beweises sei hier abgesehen. Er führt jedenfalls zu dem Ergebnis, daß bei $-1 < \mu < 0$ und $0 < \mu < +1$ während der Ausbildung des rein plastischen Zustandes die Größe ν von Null an wächst bis sie wegen der Mehrzahl der Gleitrichtungen einen positiven oder negativen Wert erreicht, den sie bei weiterer Verformung unter konstantem μ beibehält. Dieser Grenzwert von ν hat dasselbe Vorzeichen wie μ und hängt außer von μ noch ab von den Winkeln zwischen Gleitebenen und Gleitrichtungen in den einzelnen Kristalliten.

Nach dem geschilderten Gedankenbilde beginnt der rein plastische Zustand, wenn in allen Kristalliten in einer Gleitrichtung die kritische Schubspannung erreicht ist und damit die Größe ν ihren Grenzwert erreicht hat. Die dazu notwendigen „statistischen" Schubspannungen sind gleich bei gleichen Beträgen, aber verschiedenen Vorzeichen von μ, und zwar am größten bei $\mu = 0$, am kleinsten bei $\mu = \pm 1$. Unser Gedankenbild liefert also eine Plastizitätsbedingung, die mit den Ergebnissen der Experimente (s. Nr. 9) qualitativ übereinstimmt.

Ein von M. Brillouin[3]) unter mehreren Voraussetzungen abgeleitetes System von Gleichungen des plastischen Verhaltens liefert ebenso wie die Haar-v. Kármánsche Annahme die Beziehung

$$\nu = 0 \quad \text{für} \quad -1 < \mu < +1.$$

15. Schon in Nr. 10 war davon die Rede, daß nach jedem der in Nr. 8 geschilderten Teilversuche die Außendurchmesser der Versuchskörper mit einer Mikrometerschraube nachgemessen wurden. Dies Verfahren, ursprünglich zu dem in Nr. 10 angegebenen Zwecke eingeführt, liefert auch einen Anhalt für das Verhalten der mittleren Hauptfließgeschwindigkeit.

Durch Mittelung der gemessenen Außendurchmesser über alle Querschnitte der Meßlänge wurde nach jedem Teilversuch der mittlere Außendurchmesser festgestellt. Der Quotient aus der Differenz und der halben Summe der mittleren Außendurchmesser nach und vor jedem Teilversuch ergab einen Mittelwert der in diesem Teilversuch erzeugten tangentiellen bleibenden Hauptdehnung ε_t. Daraus und aus der während der meisten Versuche gemessenen bleibenden Längsdehnung ε_l konnte die dritte bleibende Hauptdehnung

$$\varepsilon_r = -\varepsilon_l - \varepsilon_t$$

---

[1]) Th. v. Kármán, Festigkeitsversuche unter allseitigem Druck; Forschungsarbeiten a. d. Geb. d. Ingenieurw. Nr. 118, 1912.

[2]) G. Masing und M. Polanyi, Kaltreckung und Verfestigung; Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **2**, 177—245, 1923.

[3]) Marcel Brillouin, Équations d'état de la phase plastique d'un solide naturellement isotrope; C. R. **179**, 1563—1566, 1924. Essai théorique sur la plasticité des solides; Ann. d. phys. (2) **3**, 129—144, 1925.

und daraus die Größe

$$\bar{\nu} = 2\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3} - 1$$

berechnet werden. $\bar{\nu}$ ist nach derselben Regel aus den bleibenden Hauptdehnungen gebildet wie ν aus ihren zeitlichen Ableitungen, den Hauptfließgeschwindigkeiten.

In den Diagrammen der Fig. 9 bis 12 sind für Eisen, Kupfer und Nickel getrennt und für alle zusammen die μ als Abszissen und die $\bar{\nu}$ als

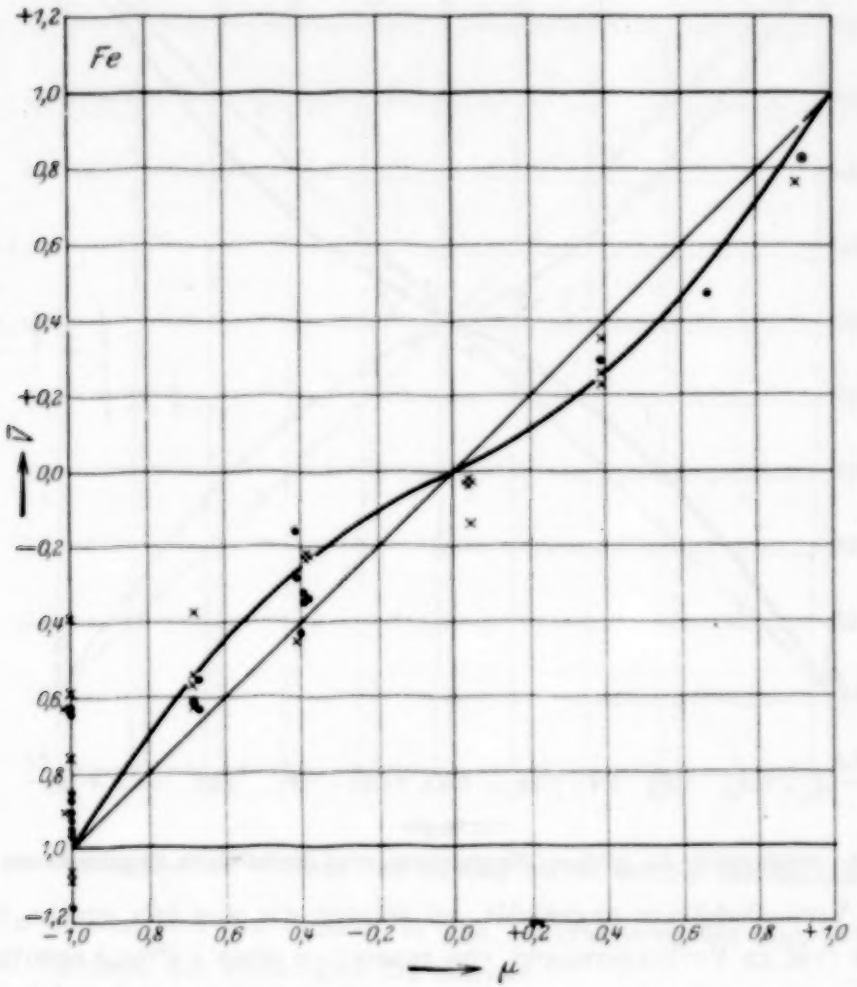


Fig. 9. Abhängigkeit der mittleren Hauptdehnung von der mittleren Hauptspannung.

Ordinaten aufgetragen (Bezeichnung der Versuche durch ●, ○, ×, ⊗ wie in Fig. 5 bis 8). Aus der starken Streuung der die Messungen darstellenden Punkte bei $\mu = -1$, wo doch im Falle der Dehnung eines quasiisotropen Körperelementes aus Symmetriegründen notwendig $\bar{\nu} = -1$ sein muß, erkennt man, daß diese Messungen große Fehler enthalten. Immerhin

kann man die folgenden Betrachtungen daran knüpfen und sich damit eine erste Orientierung über die mittlere Hauptfließgeschwindigkeit verschaffen.

Wurden einige Teilversuche mit gleichem Verhältnis des Längszuges zum Innendruck, also mit gleichem Werte von μ, hintereinander am

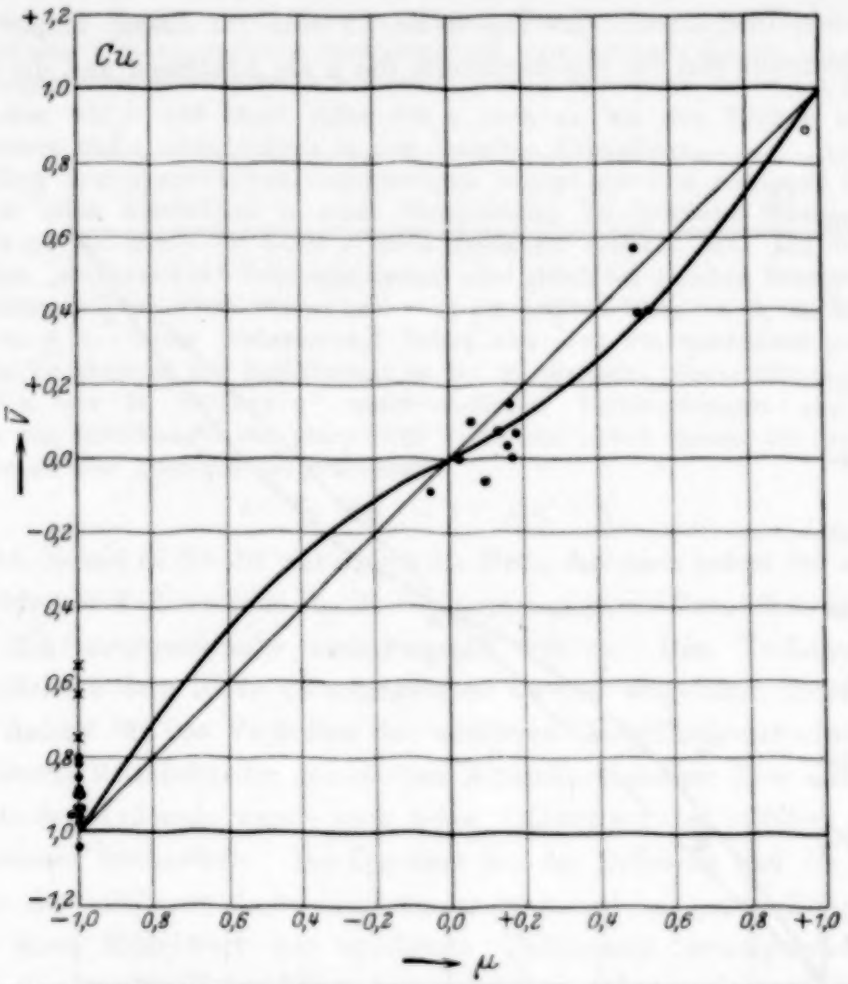


Fig. 10. Abhängigkeit der mittleren Hauptdehnung von der mittleren Hauptspannung.

gleichen Versuchskörper angestellt, so zeigten die aus den ersten dieser Versuche (bis zu Verlängerungen von zusammen etwa 1 Proz.) ermittelten Werte von $\bar{\nu}$ eine Tendenz zu wachsen, während die aus den folgenden Versuchen mit demselben μ ermittelten Werte ohne erkennbare Regelmäßigkeit um einen von μ abhängigen Grenzwert schwankten. Das anfängliche Wachsen von $\bar{\nu}$ war am deutlichsten bei den ersten Versuchen am jungfräulichen Material.

Da nun jeder Quotient aus zwei der durch einen Versuch erzeugten bleibenden Hauptdehnungen jedes Körperelements gleich einem zeitlichen

Mittelwert des Quotienten aus den entsprechenden Hauptfließgeschwindigkeiten, die während des Versuches dort geherrscht haben, sein muß, so muß mit der Größe $\bar{\nu}$ auch die Größe ν gewachsen sein und um einen von μ abhängenden Grenzwert geschwankt haben, und beide Grenzwerte müssen einander annähernd gleich sein.

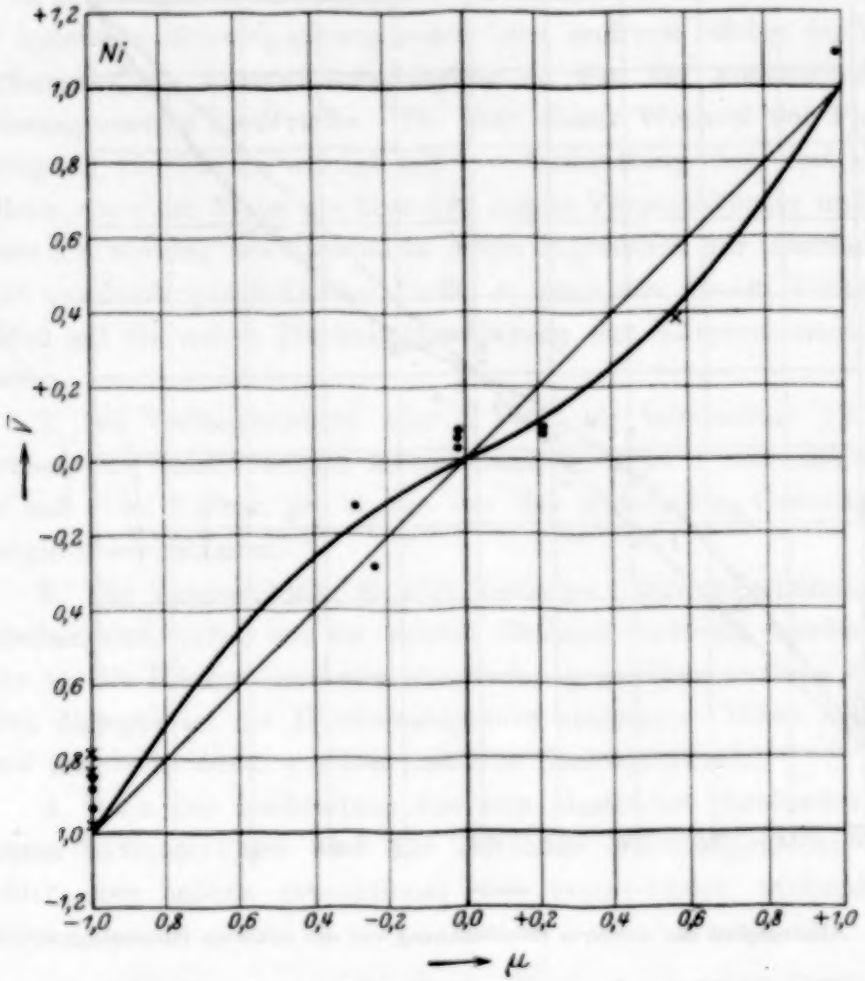


Fig. 11. Abhängigkeit der mittleren Hauptdehnung von der mittleren Hauptspannung.

Nun häufen sich die Punkte in den Diagrammen der Fig. 9 bis 12 in einem Streifen, der ebensogut die Gerade

$$\bar{\nu} = \mu$$

wie die der empirischen Formel

$$\bar{\nu} = \mu - 0{,}15 \sin(\mu\pi)$$

entsprechende geschweifte Kurve enthält. Demnach ist mit meinen Messungen sowohl der de-Saint-Venantsche Ansatz

$$\nu = \mu$$

verträglich als auch, wenigstens qualitativ, die in Nr. 14 skizzierte neue Hypothese; denn diese letztere dürfte bei quanti-

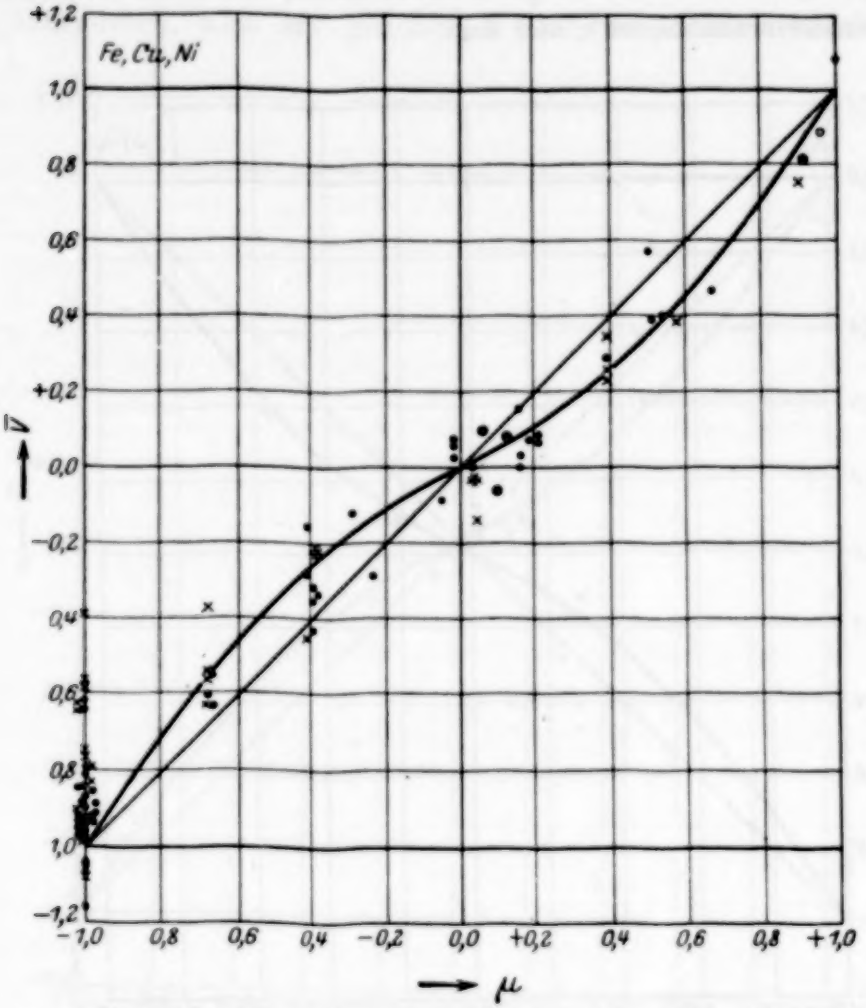


Fig. 12. Abhängigkeit der mittleren Hauptdehnung von der mittleren Hauptspannung.

tativer Durchführung Gleichungen liefern mit ähnlichem Charakter wie die eben empirisch gefundene Gleichung

$$\nu = \mu - 0{,}15 \sin(\mu\pi).$$

Dagegen sind meine Messungen weit davon entfernt, der Beziehung

$$\nu = 0 \text{ für } -1 < \mu < +1$$

zu entsprechen. Damit entfällt auch der Grund für die Unterscheidung zwischen vollplastischen und halbplastischen Zuständen.

Zusammenfassung.

An ausgeglühten dünnwandigen Eisen-, Kupfer- und Nickelrohren wurde durch Dehnungsversuche unter Längszug und Innendruck mit langsamen Dehnungsgeschwindigkeiten bei Zimmertemperatur festgestellt:

1. Bei geringen Verlängerungen verhalten sich die Eisenkörper so, als ob ihre Elemente im jungfräulichen Zustande der Plastizitätsbedingung der konstanten Schubspannung gehorchten, und erst infolge der bildsamen Verformung die Plastizitätsbedingung zu der der konstanten Gestaltänderungsenergie heranreifte. Da aber dieser Wechsel der Plastizitätsbedingung gleichzeitig erfolgt mit der Ausbreitung des plastischen Verhaltens von einer Stelle aus über den ganzen Versuchskörper und während dieser Ausbreitung das Material in jedem Augenblick nur innerhalb dünner nicht quasiisotroper Schichten fließt, so kann aus diesem Verhalten kein Schluß auf die wahre Plastizitätsbedingung der Körperelemente gezogen werden.

2. Bei Verlängerungen über 2 Proz. bis mindestens 12 Proz. gehorchen die quasiisotropen Körperelemente einer Plastizitätsbedingung, die auf etwa 3 Proz. genau mit der der konstanten Gestaltänderungsenergie übereinstimmt.

3. Die untersuchten Metalle verhalten sich gegenüber derselben Belastungsart, unter der sie zuletzt bleibend verformt worden sind, bis nahe an die Fließgrenze heran elastisch; gegenüber anderen Belastungsarten dagegen ist die Elastizitätsgrenze niedriger. Diese Abhängigkeit wird überdeckt durch gewisse zeitliche Nachwirkungen.

4. Nach der Ausbreitung des rein plastischen Zustandes über den ganzen Versuchskörper sind die zeitlichen Ableitungen der bleibenden Schiebungen nahezu proportional den entsprechend wirkenden Schubspannungen.

Institut für angewandte Mechanik der Universität Göttingen.

Arbeit und kinetische Energie in energetisch bevorzugten Inertialsystemen.

Von **Oskar Heimstädt** in Wien.

(Eingegangen am 25. März 1926.)

Unter „energetisch bevorzugten" Inertialsystemen sollen kosmische Bezugssysteme verstanden werden, in welchen bewegte Massen die Energie ihrer astronomisch festgestellten Bewegung besitzen. Der Begriff der Arbeitsleistung, auf irdische Beschleunigungsvorgänge angewendet, muß mit Rücksicht auf die großen Energiedifferenzen, die schon bei kleinen Bewegungsänderungen parallel zur Erdbewegung auftreten, eine Erweiterung erfahren. Aus dem Energieprinzip folgt, daß die zur Durchführung von Bewegungsänderungen erforderliche potentielle Energie auf die schneller bewegte Masse übergeht. Bei der Rotationsbewegung von Körpern oder Massen treten in energetisch bevorzugten Inertialsystemen nur zentripetale Kräfte auf, welche einen direkten Austausch der verschiedenen kinetischen Energien der an dem Vorgang beteiligten Massen vermitteln. Es wird gezeigt, daß die auch in der klassischen Mechanik übliche relativistische Behandlung des Rotationsvorganges (mit Zentrifugalkräften als Folgen der Rotation) dem Trägheitssatz widerspricht.

In der Abhandlung „Über den nichtelastischen Stoß" (ZS. f. Phys. **31**, 72, 1925) ist zur Festlegung der Energieverhältnisse bei Stoßvorgängen auf einer nur translatorisch bewegt gedachten Erde ein Trägheitssystem benutzt worden, welches am besten als ein energetisch bevorzugtes zu bezeichnen wäre. Man könnte es auch einfach ein erweitertes gegenüber dem in der bewegten Erde ruhenden nennen, das bisher einzig und allein zur Berechnung der kinetischen Energie irdischer Bewegungsvorgänge gebraucht worden ist.

In der klassischen Mechanik, deren Boden in diesen Ausführungen nicht verlassen werden soll, ist die Verwendung solcher Inertialsysteme zulässig, mag sie auch von Fachleuten angesichts der unerschütterten Herrschaft der Impulsgesetze und des Relativitätsprinzips zumindestens als überflüssig erklärt werden, weil sie einen Verzicht auf die bequeme und vor allen Dingen mathematisch elegante Rechnungshilfe der Transformationen bedeutet. Auch der Umstand, daß eine „absolutistische" Behandlung der kinetischen Energie gegenüber der üblichen relativistischen so lange keine Vorteile bietet, als das Inertialsystem, welches die Energieverhältnisse auf der Erde beherrscht, nicht angegeben werden kann, ist als Einwurf zu erwarten. Hat man doch die Auswahl unter dreien, welche astronomisch besonders hervortreten: Das Sonnensystem, in welchem der Schwerpunkt der Massen des Sonnensystems ruht, das Fixsternsystem der Astronomie, gekennzeichnet durch die Bewegung des

Sonnensystems gegen den Apex[1]) und ein beiden übergeordnetes, durch die Beobachtungen der Bewegungen von außergalaktischen Nebeln und Sternhaufen gegeben [Strömberg[2]]), gegen welches die Erde eine Geschwindigkeit von etwa 300 km/sec hätte. Das dritte System würde eine große Ähnlichkeit mit dem Galileischen Raum Newtonscher Prägung aufweisen und ist insofern bemerkenswert, als unter Berücksichtigung der ungeheuren Geschwindigkeit der Erde die einfache Summierung der absoluten kinetischen Energien von unelastischen, einander stoßenden Körpern praktisch den Impulssatz ergibt.

Die relativistische Behandlungsmethode aller Bewegungsvorgänge ist in der klassischen Mechanik auf die Konstanz der Trägheit gegründet. Die Masse m ist in der Gleichung

$$X = \frac{m\,d^2x}{dt^2} = m\,b, \tag{1}$$

welche im Verein mit dem dritten Bewegungssatz als die Hauptstütze des Relativitätsprinzips anzusehen ist, von dem Bewegungszustand des Systems unabhängig, in welchem sich der Beschleunigungsvorgang abspielt. Es muß hervorgehoben werden, daß die Kraft oder Kraftkomponente X in dieser analytischen Fassung des zweiten Bewegungssatzes als eine einseitige Kraft auftritt, ohne irgendwelche Gegenwirkung. Alle bewegungsändernden „Kräfte", die in dem bewegten Bezugssystem ihren Ursprung haben, besitzen aber zwei Angriffs- oder Stützpunkte. Hätte man gerade den Umstand mehr berücksichtigt, daß an einem Beschleunigungsvorgang nach (1), wenn er sich in einem abgeschlossenen, allen äußeren Einwirkungen entzogenen System abspielt, zwei Massen beteiligt sein müssen, so wäre es nicht verborgen geblieben, daß eine von diesen Massen, wenn die Bewegung des Bezugssystems gegen ein Inertialsystem parallel zur X-Achse gerichtet ist, gegenüber dem Inertialsystem beschleunigt, die andere verzögert erscheint, und zweifellos wäre man zu Ergebnissen gelangt, die hinsichtlich des relativen Charakters der Bewegungsvorgänge von den herrschenden Anschauungen abweichen, wenn man der Erde die Energie ihrer kosmischen Bewegung zugesprochen hätte.

Welcher Art diese Abweichungen sind, soll an jenem Stoßversuch gezeigt werden, der zur Entscheidung der Frage vorgeschlagen wurde, ob der Energieverlust beim nichtelastischen Stoß als Haupt- oder Nebenwirkung anzusehen sei. (ZS. f. Phys. **31**, 647, 1925.) Zwei Körper

[1]) J. Bauschinger, Die astronomische Festlegung des Trägheitssystems. Naturw. **10**, 1005, 1922.

[2]) Naturw. **13**, 890, 1925.

von gleicher Masse werden entgegengesetzt beschleunigt und ihre kinetischen Energien durch nichtelastischen Stoß vernichtet. Der Versuch kann dadurch realisiert werden, daß man in einem Rohre, dessen Gewicht gegenüber dem der Stoßkörper klein ist, zwei nichtelastische Körper durch Gas- oder Federdruck auf entgegengesetzt gleiche Geschwindigkeiten bringt und durch nichtelastische Anschläge am Austritt aus dem Rohre hindert.

In relativistischer Behandlung findet dieser Vorgang eine recht einfache Darstellung. Nach der Beschleunigung haben beide Körper, deren Massen m_1 seien, die relativen Geschwindigkeiten $+v_1$ und $-v_1$, die Bewegungsgrößen $+m_1 v_1$ und $-m_1 v_1$ und die gleichen, aber gegeneinander wirkenden kinetischen Energien $\frac{1}{2} m_1 v_1^2$. Weil in diesem Falle die kinetischen Energien und Bewegungsgrößen der Körper entgegengesetzt gleich sind, können beide zur Bestimmung der resultierenden Bewegung herangezogen werden. Diese ist gleich Null; die Körper ruhen nach dem Stoße in dem Bezugssystem.

In einem gegen das erweiterte Inertialsystem bewegten Bezugssystem muß man bei diesem Vorgang zwei extreme Fälle unterscheiden. In dem ersten Falle, in welchem er sich in der zur Bewegungsrichtung senkrechten Ebene des Bezugssystems, der YZ-Ebene abspielt, besteht eine Ähnlichkeit mit dem vorher geschilderten. Es sei die Bewegung des Bezugssystems gegen das Inertialsystem mit v bezeichnet, die Geschwindigkeit der beiden Stoßkörper in der zur Bewegungsrichtung senkrechten Ebene nach der Beschleunigung mit $\pm v_1$. Die auf das Inertialsystem bezogene (absolute) Geschwindigkeit jedes Körpers ist dann $\sqrt{v^2 + v_1^2}$, die kinetische Energie $\frac{1}{2} m_1 v^2 + \frac{1}{2} m_1 v_1^2$. Der Zuwachs an kinetischer Energie beider Körper ist äquivalent dem Aufwand an potentieller Energie. Während der Beschleunigung dienen sich die Körper wechselseitig als Stützen und beim Stoße werden die Energiekomponenten $\frac{1}{2} m_1 v_1^2$ restlos vernichtet.

In dem anderen der beiden extremen Fälle, in welchem der Versuch in einer solchen Weise angestellt wird, daß die Bewegungsrichtung der beiden Stoßkörper parallel zu der Bewegungsrichtung des Bezugssystems ist, liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Zunächst ist es nicht angängig, von entgegengesetzt gleichen Beschleunigungen der Körper zu sprechen. Die Bewegung des Körpers mit der geringeren absoluten Geschwindigkeit $v - v_1$ ist verzögert, die des zweiten mit der Geschwindigkeit $v + v_1$ beschleunigt worden. Die absolute kinetische Energie des zweiten Körpers hat dann den Wert

$$L_2 = \tfrac{1}{2} m_1 v^2 + m_1 v v_1 + \tfrac{1}{2} m_1 v_1^2. \qquad (2)$$

Diesen Ausdruck kann man auch folgendermaßen schreiben:

$$L_2 = \tfrac{1}{2} m_1 v^2 + \tfrac{1}{2} m_1 v_1^2 2 \frac{v}{v_1} + \tfrac{1}{2} m_1 v_1^2.$$

Die letzte Fassung läßt unmittelbar erkennen, daß der zweite Körper eine ungeheure Energiezunahme erfahren hat, wenn, der Wirklichkeit entsprechend, für v eine sehr große (kosmische) Geschwindigkeit angesetzt wird. Woher dieser große Energiezuwachs stammt, wird offenbar, wenn man das absolut genommene Arbeitsvermögen des ersten Stoßkörpers nach der Verzögerung seiner Bewegung hinschreibt. Es ist

$$L_1 = \tfrac{1}{2} m_1 v^2 - (m_1 v v_1 - \tfrac{1}{2} m_1 v_1^2). \qquad (3)$$

Aus dem Vergleich von (2) und (3) geht hervor, daß die gesamte kinetische Energie, die der erste Körper eingebüßt hat, ebenso die zur Herbeiführung der Bewegungsänderung beider Körper aufgewendete potentielle Energie von dem Äquivalentbetrag $m_1 v_1^2$ auf den zweiten übergegangen ist. Wie aber kommt dieser Übergang zustande?

Die Antwort auf diese Frage ergibt sich aus dem Begriff der kinetischen Energie und durch Betrachtung des Zusammenhanges dieser Energieart mit der potentiellen durch die Arbeitsleistung, wenn diese Begriffe sinngemäß auf das erweiterte Inertialsystem übertragen werden. Ein bewegter Körper absorbiert bzw. reproduziert bei einer bestimmten gleichförmigen, positiven oder negativen Bewegungsänderung eine seiner Masse und dem halben Quadrat seiner Geschwindigkeit proportionale Menge potentieller Energie. Die bei der Verzögerung des ersten Körpers frei werdende potentielle Energie wird sofort bei der Beschleunigung des zweiten verbraucht. Daß die zusätzliche Energie, welche das geschilderte Spiel der beiden Körper erst ermöglicht, in der kinetischen Energie des zweiten, beschleunigten Körpers zum Vorschein kommt, liegt daran, daß die Zunahme der Energie dieses Körpers $m_1 v v_1 + \tfrac{1}{2} m_1 v_1^2$ nicht gleich der Energieabnahme $-(m_1 v v_1 - \tfrac{1}{2} m_1 v_1^2)$ des anderen ist. Die Verschiedenheit der Zu- und Abnahme hat ihren Grund in den ungleichen mittleren Geschwindigkeiten der beiden Körper während der Bewegungsänderung und der dadurch bedingten Ungleichheit der Arbeitsleistungen. Läuft der Vorgang in der Zeiteinheit und bei gleichbleibendem Druck p ab, so hat die auf den beschleunigten Körper gewendete Arbeit die Größe $p\ (v + \tfrac{1}{2} v_1)$, die von dem verzögerten Körper abgegebene Arbeit die Größe $p\ (v - \tfrac{1}{2} v_1)$, woraus sich, da p (in der Zeiteinheit) $= m_1 v_1$ ist, die angeführten Veränderungen des Arbeitsvermögens beider Körper direkt ergeben.

Die Summe von (2) und (3) ist

$$L_2 + L_1 = m_1 (v^2 + v_1^2). \qquad (4)$$

Gelten die Impulsgesetze auch in dem erweiterten Inertialsystem, so ist $m_1 (v + v_1) + m_1 (v - v_1) = 2 m v$. Die zugeführte potentielle Energie von dem Äquivalentbetrage $m_1 v_1^2$ wird wieder restlos in molekulare Energieformen umgewandelt. Wird aber das Energieprinzip als bewegungsbestimmendes Moment herangezogen, so beschreibt die Gleichung (4) den idealen Ablauf des Prozesses. In dem Bezugssystem ist dann der Unterschied der resultierenden Bewegung von der nach den Impulssätzen zu ermittelnden

$$\Delta u = \sqrt{v^2 + v_1^2} - v \sim \frac{v_1^2}{2v}.$$

Bei der Bewegungsänderung beider Körper in Richtung der Bewegung gegen das Inertialsystem kann nur der Körper mit der verzögerten Bewegung im eigentlichen Sinne als Stützenkörper bezeichnet werden. Daß die kinetische Energie, welche dieser einbüßt, samt der aufgewendeten potentiellen Energie auf den anderen, den Gegenkörper übergeht, steht im Einklang mit dem Energieprinzip. Dieses Prinzip erfordert es auch weiterhin, daß diese Erscheinung nicht nur bei dem geschilderten besonderen Falle der Bewegungsänderung zweier Körper gleicher Masse, sondern allgemein auftritt, wie auch das Massenverhältnis und die Anordnung von Stützen- und Gegenkörper gewählt werden. Die zugeführte potentielle Energie geht bei einer Beschleunigung zweier Massen parallel zur Bewegungsrichtung des Bezugssystems immer auf den absolut schneller bewegten Körper über. Das gilt auch für Fälle, in welchen beide Körper unter dem Einfluß eines Kraftfeldes oder einer Zentralkraft stehen, also auch für krummlinige Bewegungen, wenn die Bewegungsänderung der beiden Körper in Richtung der Bahntangente erfolgt, überhaupt dann, wenn Beschleunigung und Verzögerung Komponenten in Richtung der Bewegung gegen das Inertialsystem aufweisen. Geht die bei dem Vorgang umgesetzte potentielle Energie nicht restlos, wie es die Impulssätze verlangen, als kinetische Energie verloren, so gelangt man zu reaktionslosen Beschleunigungen in sich abgeschlossener Massensysteme, in welchen sich Vorgänge der geschilderten oder ähnlicher Art abspielen. Als solche Systeme sind aber wohl alle himmlischen Objekte zu betrachten, so weit sie nicht den Zuständen vollständiger Erstarrung oder Verflüssigung anheim gefallen sind. In dieser Weise erweitert und als bewegungsbestimmendes Moment herangezogen, führt das Prinzip der Konstanz der

Summe von kinetischer und potentieller Energie auf die Kantsche Kosmogonie zurück, die in ihrer ursprünglichen Form fallen mußte, weil sie mit den Impulsgesetzen nicht vereinbar war.

Die theoretischen Schwierigkeiten, welche der Kantschen Hypothese entgegenstanden, sind durch die Laplacesche Annahme eines rotierenden Urnebels beseitigt worden, aber in einer nicht allen Einwänden standhaltenden Weise. Die Schwierigkeiten würden restlos verschwinden, wenn eine reaktionslose Umwandlung potentieller Energie, welche in den Anfangsstadien der Entwicklung eines Fixsterns reichlich vorhanden ist, in kinetische möglich wäre. Die Entwicklung eines Planetensystems könnte von einem Riesenstern ausgehen, wenn man berücksichtigt, daß die Ursachen, welche zur Ablösung äquatorialer Teile des Fixsterns geführt haben, in den abgelösten Massen weiter wirksam sein müssen. Das würde eine Vergrößerung des Bahndurchmessers der planetarischen Massen zur Folge haben und die großen Entfernungen der äußersten Planeten im Sonnensystem erklärlich machen. Außerdem besteht noch die Frage, ob bei den gewaltigen Geschwindigkeiten und der hohen Temperatur der aufeinander wirkenden Gasmassen — bezeichnenderweise kommen nur nichtelastische Stöße in Betracht — wirklich eine restlose Umwandlung der überschüssigen kinetischen Energie in Atomenergie eintritt.

Unter Benutzung der indirekten Aussage des ersten Newtonschen Bewegungssatzes, daß die Massenträgheit eine Konstante ist, ergeben sich die beiden direkten Aussagen dieses Satzes über die Gleichförmigkeit und Geradlinigkeit der Bewegung einfach aus der Definition des erweiterten Inertialsystems. In einem solchen System ist jede Abweichung von der gleichförmigen und geradlinigen Bewegung verbunden mit einer Zuführung oder Abgabe kinetischer oder potentieller Energie. Von diesem Gesichtspunkt aus muß daher der Vorgang der Rotation in einem besonderen Lichte erscheinen, zumal die Rotation allgemein als eine Bewegung beschrieben wird, bei welcher wohl Kräfte (Ursachen) im Spiele sind, Energieänderungen auf Grund von Arbeitsleistungen aber nicht in Frage kommen.

Im allgemeinen kann der Vorgang in einem erweiterten Inertialsystem nur als Austausch kinetischer Energien von (mindestens zwei) Massenpunkten oder Körpern dargestellt werden, die sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten, aber nicht in derselben Geraden bewegen, wobei die Summe der kinetischen Energien der beteiligten Körper während des Vorganges keine Veränderung erfährt. Im besonderen müssen auch hier zwei extreme Fälle unterschieden werden wie bei der geradlinigen

Bewegungsänderung zweier Körper unter Zuführung potentieller Energie. Im ersten Falle läuft der Vorgang in einer Ebene ab, welche sich senkrecht zu der Richtung der Bewegung des Bezugssystems gegen das Inertialsystem erstreckt. Es gelangen dann, wenn zwei materielle Punkte von gleicher Masse m_1 miteinander in Reaktion stehen, die durch eine masselose Verbindung von der Länge $2r$ zusammengehalten werden, entgegengesetzte Komponenten $\frac{1}{2} m_1 v_1^2$ und $\frac{1}{2} m_1 (-v_1)^2$ der absoluten kinetischen Energie zum Austausch, wenn $v_1 = r\omega$ ist. (ω Winkelgeschwindigkeit der Drehung im Bezugssystem.) Die Vorzeichengebung soll nicht etwa eine Bezugnahme auf irgend ein Koordinatensystem bedeuten, sondern nur die Gegensätzlichkeit der im Austausch stehenden Energiekomponenten hervorheben, welche, direkt aufeinanderwirkend, sich als kinetische Energien vernichten würden [1]).

In dem andern der beiden extremen Fälle, zwischen welchen alle vorkommenden liegen, fällt die Richtung der Rotationsebene mit der Richtung der Bewegung gegen das absolute Inertialsystem zusammen. — Jeder der beiden mit der relativen Tangentialgeschwindigkeit v_1 im Kreise bewegten Massenpunkte m_1 hat nacheinander die absoluten Arbeitsvermögen

$$\frac{1}{2} m_1 (v + v_1)^2,\ \frac{1}{2} m_1 (v^2 + v_1^2),\ \frac{1}{2} m_1 (v - v_1)^2$$

und

$$\frac{1}{2} m_1 [v^2 + (-v_1)^2].$$

Die Übertragung des Arbeitsvermögens von einem der beteiligten Punkte auf den anderen erfolgt durch die Spannung p_1 des Verbindungsmittels. In beiden Fällen gilt die bekannte Beziehung

$$p_1 = \frac{m_1 v_1^2}{r} = p \frac{v_1}{r}.$$

Als Trägheitswirkungen treten in dieser Darstellung der Rotation nur Zentripetalbeschleunigungen auf. Diese Bezeichnung hat naturgemäß nur einen Sinn in dem bewegten und Beschreibungszwecken dienenden Bezugssystem, in welchem die Projektionen der auf das Inertialsystem bezogenen Bewegungen Kreise sind. Die Fliehkraftbeschleunigungen fehlen gänzlich, nicht etwa deshalb, weil der Vorgang als ein Schleudern beschrieben wurde, sondern der Entfall dieser Kräfte ist das Kennzeichen einer streng absolutistischen Behandlung. In einer solchen ist die

[1]) Wären die beiden absoluten kinetischen Energien $\frac{1}{2} m_1 (v^2 + v_1^2)$ und $\frac{1}{2} m_1 [v^2 + (-v_1)^2]$ als gleich anzusetzen, so könnten Trägheitswirkungen bei dieser Art der Rotation nicht auftreten, wenn die aus der Einführung des erweiterten Inertialsystems hervorgehende Definition der absoluten Bewegung gilt, daß ein bewegter Körper seine kinetische Energie bewahrt.

Zentripetalkraft die Ursache der Abweichung von der durch das Trägheitsgesetz geforderten Geradlinigkeit und Gleichförmigkeit einer sonst kräftefreien Bewegung. Die Rotation erscheint also durchaus als eine Folge, und zwar als die einzige Folge jener Ursache; mithin ist sie eine ungleichförmige Bewegung und, wenigstens in der Newtonschen Mechanik, ein dynamischer Vorgang.

Nach der relativistischen Behandlungsmethode der Rotation tritt — ein Ausnahmefall innerhalb der klassischen Mechanik — ein Zwang zur Durchführung einer Transformation ein, dem bewußt oder unbewußt, meistens unbewußt nachgegeben wird. Der Vorgang läßt sich relativistisch nur in einem Bezugssystem darstellen, in welchem das Zentrum der Kreisbewegung festliegt. Deshalb muß die Rotationsbewegung von allen translatorischen Elementen getrennt werden. Nur dann wird die Tangentialbeschleunigung $dv_1/dt = 0$ und die Rotation eines Massenpunktes zu einer gleichförmigen Bewegung, die dann aber nicht kräftefrei vor sich geht. Die zusätzliche Kraft ist die Zentripetalkraft $m_1 v_1^2/r$, eine Zwangskraft, die keine Arbeit leistet, weil ihr Vektor auf der Richtung der eigentlichen Bewegung, der momentanen Tangentialbewegung, senkrecht steht.

Auf diese Weise werden die Bewegungen der Massenpunkte eines rotierenden Systems zu relativen. Der Vorgang wird in das Gebiet der Kinematik gedrängt und dadurch transformationsreif. (Machsche Transformation.) Als Folge, und zwar als alleinige Folge der relativen Kreisbewegung eines Massenpunktes tritt jetzt eine radial nach außen gerichtete Kraft auf, die zusätzliche Fliehkraft, welche der früheren Zentripetalkraft entgegengesetzt gleich ist und ähnlich einer Gravitation ihren zweiten Angriffspunkt außerhalb des rotierenden Systems hat. Die Zentripetalkräfte, welche gegenüber der nun primär gegebenen Fliehkraft die Ruhe der Massenpunkte in dem relativ rotierenden System sichern, sind, wie der Gegendruck der Unterlagen schwerer Körper, sekundärer Natur und in mechanisch verbundenen Systemen die Verbindungskräfte oder Spannungen.

Hier tritt ein Widerspruch zutage. Um der Rotation den Charakter einer gleichförmigen Bewegung zu geben und dadurch der relativistischen Behandlung zugänglich zu machen, muß eine nach dem Zentrum der Bewegung gerichtete Zwangskraft eingeführt werden, damit der Zusammenhang mit dem ersten Bewegungssatz aufrecht erhalten bleibt. Der primäre Charakter dieser Kraft, der Zentripetalkraft, kann also nicht bezweifelt werden. Er steht ganz außer Frage, wenn man

die Rotationen von Himmelskörpern in die Betrachtung einbezieht, bei welchen die Zentripetalkräfte durch die Gravitationen gegeben sind. Da nun die Zentrifugalkraft nach Art und Größe der Zentripetalkraft gleich, aber entgegengesetzt gerichtet ist, so wird die Rotation der Himmelskörper notwendig zu einer kräftefreien krummlinigen Bewegung, zu einem Zwanglauf ohne Zwangskräfte. Das zeigt sich besonders auffällig, wenn man sagt, bei der Rotation von Himmelskörpern halten die wechselseitigen Schwerkräfte den wechselseitigen Zentrifugalkräften das Gleichgewicht. Im Rahmen der klassischen Mechanik geht bei der relativistischen Behandlung der Rotation der Zusammenhang mit dem Trägheitssatz verloren. Nur in einem bestimmten Falle, wenn nämlich die Himmelskörper ruhen, das Bezugssystem rotiert, wird die relativistische Deutung (mit Zentrifugalkräften als Folgen der Rotation) den Erscheinungen gerecht. In diesem Falle spielt aber offensichtlich der Trägheitssatz keine Rolle.

Autorenregister.

Befort, Rudolf. Untersuchungen an Scheiben, die im Luftstrom rotieren. S. 374.

Berek, M. Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes. I. Folgerungen, welche sich aus dem Bestehen von Kohärenzeigenschaften des Lichtes und aus der Gültigkeit des Prinzips von der ungestörten Superposition von Schwingungen für die speziellere Art dieser Kohärenzeigenschaften ergeben. S. 675.

— — II. Theorie der Interferenzen bei hohen Gangunterschieden unter Berücksichtigung der Kohärenzverhältnisse. S. 824.

Bernheimer, Walter E. Astronomische Beobachtungsergebnisse und die ballistische Theorie der Lichtausbreitung. S. 302.

Born, Max und Wiener, Norbert. Eine neue Formulierung der Quantengesetze für periodische und nicht periodische Vorgänge. S. 174.

Braunbek, Werner. Die Funkenverzögerung in ihrer Abhängigkeit von Spannung und Ionisation. S. 582.

Busch, H. Der Potentialverlauf in der Umgebung eines dünnen Drahtes. S. 188.

Daecke, Herbert. Mathematisch-statistische Untersuchung über die Subelektronen. II. S. 143.

Debye, P. Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt. S. 300.

Dorgelo, H. B. Lichtabsorption durch die Grund- und metastabilen Zustände von Wolfram- und Molybdänatomen. S. 467.

— und Groot, W. de. Die Intensitätsverhältnisse ($2s - 2p$)-Kombinationen des Neonspektrums unter verschiedenen Anregungsbedingungen. S. 897.

Eisenschitz, R. und Reis, A. Über die Zuordnung von Bandenspektren zu chemischen Stoffen auf Grund von Flammenversuchen. S. 414.

Fermi, E. Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. S. 902.

Filippov, A. Bemerkung zu der Intensitätsregel von Burger und Dorgelo. S. 477.

Flechsig, W. Zur Lichtabsorption in verfärbten Alkalihalogeniden. S. 605.

Frenkel, J. Zur Theorie des Faradayeffektes. S. 215.

Georgieff, M. und Schmid, E. Über die Festigkeit und Plastizität von Wismutkristallen. S. 759.

Gerlach, W. und Landé, A. Ein Experiment über Kohärenzfähigkeit von Licht. S. 169.

Gerthsen, C. Über die Möglichkeit der Erregung von Röntgenstrahlen durch den Stoß von α- und Kanalstrahlen. S. 540.

Gleich, Gerold v. Zur Massenveränderlichkeit im Zweikörperproblem. S. 150.

— Berichtigung. S. 480.

Greinacher, H. Eine neue Methode zur Messung der Elementarstrahlen. S. 364.

Grimm, H. G. und Sommerfeld, A. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit den chemischen Valenzzahlen. S. 36.

Groot, W. de s. Dorgelo.

Güntherschulze, A. Erwiderung auf vorstehend abgedruckte Arbeit von Herrn H. Busch: Der Potentialverlauf in der Umgebung eines dünnen Drahtes. S. 193.

— Kathodenzerstäubung. I. Die elektrochemische Zerstäubung. S. 563.

Gyemant, A. Größenverteilung in dispersen Systemen. S. 457.

Heimstädt, Oskar. Arbeit und kinetische Energie in energetisch bevorzugten Inertialsystemen. S. 940.

Heinrich, Carl. Die Anwendung der Methode von Kurlbaum und Günther-Schulze zur Photometrie von Spektrallinien. S. 782.

Heitler, Walter. Zur Thermodynamik und Statistik der Quantenprozesse. (Beitrag zur Intensitätsfrage der Spektrallinien.) S. 101.

Hevesy, G. v. Über die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten. S. 481.

Hoffmann, G. Über den Comptoneffekt bei γ-Strahlen. S. 251.

Hund, F. Zur Deutung einiger Erscheinungen in den Molekelspektren. S. 657.

Hylleraas, Egil. Die Anordnung der Atome in den tetragonalen Kristallen der einwertigen Quecksilberhalogenide Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2. Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg_2Cl_2. S. 859.

Jaeger, W. und Meissner, W. Über die Messung der Permeabilität und Hysteresis ferromagnetischer Stoffe bei Hochfrequenz und die Grundgleichungen für ferromagnetische Stoffe. S. 161.

Jönsson, Axel. Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen mit Hilfe der Geigerschen Spitzenkammer. S. 426.

Kallmann, Hartmut und Mark, Hermann. Über einige Eigenschaften der Comptonstrahlung. S. 120.

Karschulin, M. s. Plotnikow.

Kircher, H. und Schmitz, W. Energiemessungen an Röntgenstrahlen. S. 484.

Kolhörster, Werner. Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten. S. 147.

Krutkow, G. Notiz über die mechanischen Grundgleichungen der statistischen Mechanik. S. 623.

Kudar, J. Berichtigung zu der Arbeit von J. Kudar: Zur Quantentheorie der Dublettspektren und ihrer anomalen Zeemaneffekte. S. 168.

Lanczos, Kornel. Variationsprinzip und Quantenbedingung in der neuen Quantenmechanik. S. 401.

Landé, A. Erwiderung auf eine Kritik von G. Wentzel. S. 276.

— s. Gerlach.

Leiss, Carl. Über ein verbessertes Ultrarot-Spektrometer und über einen Universal-Spektrographen mit Glas- und Quarzoptik. S. 60.

Lode, W. Versuche über den Einfluß der mittleren Hauptspannung auf das Fließen der Metalle Eisen, Kupfer und Nickel. S. 913.

London, F. Energiesatz und Rydbergprinzip in der Quantenmechanik. S. 775.

Mannkopff, Reinhold. Über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf. S. 315.

Mark, Hermann s. Kallmann.

Mecke, R. Die Elektronenniveaus einiger Bandenspektren. S. 795.

Meissner, Walther. Zur experimentellen Prüfung der Entartung einatomiger Gase. S. 325.

— s. Jaeger.

Mensing, Lucy. Die Rotations-Schwingungsbanden nach der Quantenmechanik. S. 814.

Minkowski, R. Natürliche Breite und Druckverbreiterung von Spektrallinien. S. 839.

Myssowsky, L. und Tuwim, L. Versuche über die Richtung der Höhenstrahlung im Meeresniveau. S. 615.

Nordheim, Lothar. Zur Theorie der Anregung von Atomen durch Stöße. S. 496.
Otsuka, O. Spektra des Rb^+ und des Kr. S. 786.
Pauli jr., W. Über das Wasserstoffspektrum vom Standpunkt der neuen Quantenmechanik. S. 336.
Philipps, Bernhard s. Schaefer.
Plotnikow, J. und Karschulin, M. Über die photochemischen Eigenschaften der Chromatsalze. S. 277.
Pokrowski, G. I. Zur Theorie der diffusen Lichtreflexion. IV. S. 472.
— Über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien. I. S. 548.
Predwoditelew, A. Über die Abhängigkeit der Flüssigkeitsdichten von der Temperatur. S. 557.
Raschevsky, N. v. Zur Theorie des Thermioneneffektes. I. S. 628.
Rawlins, F. I. G. Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Sirk: Die Druckabhängigkeit der atomaren Schwingungsfrequenzen bei elementaren Festkörpern. S. 400.
Regener, Erich. Bemerkung zu den Versuchen von Herrn W. Hiller über die Funkenverzögerung. S. 581.
Reis, A. s. Eisenschitz.
Rössiger, M. s. Valentiner.
Rohmann, Hermann. Über den elektrischen Kontakt von glühendem Platin im Vakuum. S. 803.
Roos, Chr. Über die Erhöhung der Leitfähigkeit fester Dielektrika bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. S. 18.
Rothe, H. Austrittsarbeit bei Oxydkathoden. S. 737.
Schaefer, Clemens und Philipps, Bernhard. Das Trägheitsmoment der CO-Molekel. S. 399.
— — Das Absorptionsspektrum der Kohlensäure und die Gestalt der CO_2-Molekel. S. 641.
Schaposchnikow, K. Zur Mechanik der Lichtquanten. S. 73.
Schmid, E. s. Georgieff.
Schmitz, W. s. Kircher.
Schottky, W. Der Abkühlungseffekt an Oxydkathoden. S. 311.
— Das Gesetz des Tiefempfangs in der Akustik und Elektroakustik. S. 689.
Schüler, H. Berichtigung. S. 639.
— u. Wolf, K. L. Berichtigung. S. 640.
Smekal, Adolf. Die elektrische Leitfähigkeit im Einkristall und in Kristallaggregaten. S. 288.
— Notiz zur Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Erregungsspannung. S. 638.
Sommerfeld, A. s. Grimm.
— und Unsöld, A. Über das Spektrum des Wasserstoffs. S. 259.
Struwe, F. Über die kritischen Spannungen von Emanation. S. 410.
Stumpen, H. Über die Intensität von Röntgenspektrallinien in Abhängigkeit von der Erregungsspannung. S. 1.
Széll, Koloman. Über die Rotationsentropie der zwei- und mehratomigen Gase. S. 292.
Trkal, Viktor. Zur Dynamik des Heliumatoms. S. 194.
Tuwim, L. s. Myssowsky.
Unsöld, Albrecht. Über die Termgrößen der Serienspektren. S. 92.
— s. Sommerfeld.
Valentiner, S. und Rössiger, M. Die Energieausbeute der Fluoreszenzstrahlung von Fluoreszeinlösungen bei antistokesscher Erregung. S. 81.
Wiener, Norbert s. Born.
Wintner, Aurel. Über die kleinen freien Schwingungen eines abzählbar unendlichen Systems. S. 778.
Wolf, K. L. s. Schüler.